

L Number	Hits	Search Text	DB	Time stamp
1	1	("5186861").PN.	USPAT	2002/09/30 08:25
2	287	Moreira-\$.in. or Butlers-Marcu\$.in.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 08:26
9	7	(Avides adj Moreira)-\$.in. or Butlers-Marcu\$.in.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 10:10
10	8	((("4415394") or ("4096013") or ("4365716") or ("5532053") or ("4939009") or ("4935089") or ("4390668") or ("5829482")).PN.	USPAT	2002/09/30 10:13
11	4	DE-3142850-\$.did. or EP-834442-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 10:26
18	4227	plug adj holes	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 10:26
25	9961	plug adj2 holes	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 10:27
32	1041	(plug adj2 holes) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) and (relax\$4 or let\$4 or releas\$5)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 10:29
39	192	(plug adj2 holes) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near20 (relax\$4 or let\$4 or releas\$5)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 11:00
46	220	(482/131).CCLS.	USPAT	2002/09/30 11:00
47	4	("5261866" "5499961" "6010430" "6071217").PN.	USPAT	2002/09/30 10:37
141	28	("Re26368" "0557851" "0566562" "0571108" "0581641" "0743963" "1456403" "1565440" "1633330" "2727554" "2866494" "2966189" "2991819" "3035626" "3083597" "3172446" "3174524" "3175599" "3282320" "3425476" "3542614" "3615985" "3714851" "4243089" "4548102" "4579161" "4716792" "4827998").PN.	USPAT	2002/09/30 10:50
163	194	(152/370).CCLS.	USPAT	2002/09/30 11:00
164	11	((152/370).CCLS.) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) and (relax\$4 or let\$4 or releas\$5)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 11:21
171	148	(pre-stretch\$4 or prestretch\$4 or (stretch\$4 near before)) near5 (plug or ring or gasket or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 12:41
222	917	copolyether adj ester	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 12:44

229	52	(copolyether adj ester) near20 (thermoplastic adj2 elastomer\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 13:17
236	3	(copolyether adj ester) near20 (thermoplastic adj2 elastomer\$4) near20 rubber	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 12:49
243	3	(copolyether adj ester) near50 (thermoplastic adj2 elastomer\$4) near20 rubber	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 12:51
250	4	(copolyether adj ester) near100 (thermoplastic adj2 elastomer\$4) near100 rubber	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 13:13
257	49	("3438844" "3679538" "3949128" "4013816" "4041203" "4147327" "4187210" "4197150" "4209563" "4303708" "4323534" "4333979" "4340563" "4384024" "4418123" "4443511" "4443513" "4467595" "4486485" "4533602" "4554121" "4606964" "4657802" "4720415" "4725473" "4753834" "4761324" "4847134" "4863779" "4892779" "4902553" "4981747" "5143679" "5169706" "5188885" "5208098" "5229191" "5266394" "5334446" "5336545" "5382400" "5393599" "5409761" "5415925" "5482765" "5484645" "5536555" "5540976" "5543206").PN.	USPAT USPAT	2002/09/30 12:56
258	2	DE-3523771-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 14:27
265	1	("6001464").PN.	USPAT	2002/09/30 13:17
266	2	JP-04170426-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 14:33
273	2	JP-61293214-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/30 14:34

280	70	(US-5937486-\$ or US-5935362-\$ or US-6123689-\$ or US-5691846-\$ or US-5636850-\$ or US-4466624-\$ or US-5314282-\$ or US-4391384-\$ or US-4560083-\$ or US-5150927-\$ or US-4655000-\$ or US-4654474-\$ or US-4304743-\$ or US-3730382-\$ or US-5736216-\$ or US-5659924-\$ or US-5551707-\$ or US-5526823-\$ or US-5335675-\$ or US-5231138-\$ or US-4978703-\$ or US-4978716-\$ or US-4996264-\$ or US-4910245-\$ or US-4885121-\$ or US-4784285-\$).did. or (US-4173362-\$ or US-4130535-\$ or US-4104210-\$ or US-3958910-\$ or US-3933773-\$ or US-6391142-\$ or US-6049960-\$ or US-5549865-\$ or US-5491586-\$ or US-5151152-\$ or US-4468367-\$ or US-6135460-\$ or US-4828274-\$ or US-4748835-\$ or US-3695790-\$ or US-4640434-\$ or US-4564662-\$ or US-4343861-\$ or US-5958532-\$ or US-5829482-\$ or US-4390668-\$ or US-6203476-\$ or US-6003557-\$ or US-5879116-\$ or US-5746851-\$ or US-5753861-\$ or US-5577310-\$).did. or (US-4846026-\$ or US-4837409-\$ or US-4702873-\$ or US-4389440-\$ or US-4240491-\$ or US-4239727-\$ or US-3714851-\$ or US-3673295-\$).did. or (US-20010045747-\$).did. or (EP-896992-\$ or EP-874033-\$ or WO-9830646-\$ or DE-4005498-\$).did. or (WO-200044551-\$ or DE-3142850-\$ or EP-307507-\$ or JP-08151453-\$).did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; DERWENT	2002/09/30 14:52
285	47	(heat\$4 or temperature) and ((US-5937486-\$ or US-5935362-\$ or US-6123689-\$ or US-5691846-\$ or US-5636850-\$ or US-4466624-\$ or US-5314282-\$ or US-4391384-\$ or US-4560083-\$ or US-5150927-\$ or US-4655000-\$ or US-4654474-\$ or US-4304743-\$ or US-3730382-\$ or US-5736216-\$ or US-5659924-\$ or US-5551707-\$ or US-5526823-\$ or US-5335675-\$ or US-5231138-\$ or US-4978703-\$ or US-4978716-\$ or US-4996264-\$ or US-4910245-\$ or US-4885121-\$ or US-4784285-\$).did. or (US-4173362-\$ or US-4130535-\$ or US-4104210-\$ or US-3958910-\$ or US-3933773-\$ or US-6391142-\$ or US-6049960-\$ or US-5549865-\$ or US-5491586-\$ or US-5151152-\$ or US-4468367-\$ or US-6135460-\$ or US-4828274-\$ or US-4748835-\$ or US-3695790-\$ or US-4640434-\$ or US-4564662-\$ or US-4343861-\$ or US-5958532-\$ or US-5829482-\$ or US-4390668-\$ or US-6203476-\$ or US-6003557-\$ or US-5879116-\$ or US-5746851-\$ or US-5753861-\$ or US-5577310-\$).did. or (US-4846026-\$ or US-4837409-\$ or US-4702873-\$ or US-4389440-\$ or US-4240491-\$ or US-4239727-\$ or US-3714851-\$ or US-3673295-\$).did. or (US-20010045747-\$).did. or (EP-896992-\$ or EP-874033-\$ or WO-9830646-\$ or DE-4005498-\$).did. or (WO-200044551-\$ or DE-3142850-\$ or EP-307507-\$ or JP-08151453-\$).did.)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/30 14:53

-	0	20010040000A1	USPAT;	2002/09/12 07:37
-	1	"20010040000"	US-PGPUB USPAT;	2002/09/12 07:44
-	762	Moreira	US-PGPUB USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 07:45
-	7	Avides adj Moreira	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 07:54
-	7	Avides and Moreira	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 07:54
-	0	99/00554	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 07:54
-	1	PCT/NL99/00554	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 07:54
-	12	"1010022"	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 09:41
-	2	DE-3142850-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 09:47
-	9	3142850.URPN.	USPAT	2002/09/12 09:45
-	2	EP-834442-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/12 09:49
-	3	((("4390668") or ("5937486") or ("5829482"))).PN.	USPAT	2002/09/12 10:34
-	1145	(156/229).CCLS.	USPAT	2002/09/12 09:58
-	563	((156/229).CCLS.) and (fastener or connect\$4 or seal\$4 or (body adj plugs) or gasket or (shrink-on adj sleeveings))	USPAT	2002/09/12 10:13
-	55	((156/229).CCLS.) and (stretch\$4.clm. and relax\$4.clm.)	USPAT	2002/09/12 10:18
-	46	((156/229).CCLS.) and (fastener or connect\$4 or seal\$4 or (body adj plugs) or gasket or (shrink-on adj sleeveings))) and (((156/229).CCLS.) and (stretch\$4.clm. and relax\$4.clm.))	USPAT	2002/09/12 10:03
-	14	((156/229).CCLS.) and ((body adj plugs) or gasket or (shrink-on adj sleeveings))	USPAT	2002/09/12 10:16
-	3360	(body adj plugs) or (gasket adj rings) or (shrink-on adj sleeveings)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/12 10:17
-	1	((body adj plugs) or (gasket adj rings) or (shrink-on adj sleeveings)) and (stretch\$4.clm. and relax\$4.clm.)	USPAT	2002/09/26 15:11
-	57	((body adj plugs) or (gasket adj rings) or (shrink-on adj sleeveings)) and (stretch\$4.clm. or relax\$4.clm.)	USPAT	2002/09/12 10:19
-	7	("3110068" "3367809" "3475794" "4687396" "5301396" "5314282" "5319839").PN.	USPAT	2002/09/12 12:41

-	8	(body adj plug) near10 seal\$4 near20 metal	USPAT; US-PGPUB	2002/09/12 10:37
-	3	(body adj plug) near100 molding and stretch\$4	USPAT; US-PGPUB	2002/09/12 10:41
-	4	plug near100 (metal or steel) near100 paint\$4 near100 (car or automo\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/12 10:43
-	1217	plug and (metal or steel) and paint\$4 and (car or automo\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/12 10:43
-	32	(plug and (metal or steel) and paint\$4 and (car or automo\$5)) and stretch\$4 and relax\$4	USPAT; US-PGPUB	2002/09/12 10:44
-	4	4832234.URPN.	USPAT	2002/09/12 10:48
-	2	4676391.URPN.	USPAT	2002/09/12 10:48
-	8	3851794.URPN.	USPAT	2002/09/12 10:49
-	2	5314282.URPN.	USPAT	2002/09/12 12:37
-	1681	thermoplastic adj2 elastom\$4 and stretch\$4 and (plug or fastener or connector or gasket or ring or sleeving)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/12 12:45
-	133	(thermoplastic adj2 elastom\$4 near50 (plug or fastener or connector or gasket or ring or sleeving)) and stretch\$4	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/12 12:46
-	0	20010040000.URPN.	USPAT	2002/09/12 12:47
-	147899	(mold\$4 or mould\$4).clm. or stretch\$4.clm. or relax\$4.clm.	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 08:54
-	8918	((mold\$4 or mould\$4).clm. or stretch\$4.clm. or relax\$4.clm.) and 156/\$	USPAT; US-PGPUB	2002/09/24 08:59
-	6285	((mold\$4 or mould\$4).clm. or stretch\$4.clm. or relax\$4.clm.) and 156/\$.ccls.	USPAT; US-PGPUB	2002/09/24 09:00
-	54	(mold\$4 or mould\$4).clm. and stretch\$4.clm. and relax\$4.clm.	USPAT; US-PGPUB	2002/09/24 10:47
-	12	(mold\$4 or mould\$4) near100 stretch\$4 near100 relax\$4 near100 (plastic or thermoplastic)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/24 12:49
-	2	DE-3826428-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/24 12:50
-	42	KIPFELSBERGER	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/24 13:51
-	10	MASLER-G\$.in.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/24 13:38
-	12	4646932.URPN.	USPAT	2002/09/24 13:45
-	14	4784285.URPN.	USPAT	2002/09/24 13:49
-	14	(KIPFELSBERGER or MASLER-G\$.in. or 4646932.URPN. or 4784285.URPN.) and ((mold\$4 or mould\$4).clm. or stretch\$4.clm. or relax\$4.clm.)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/24 13:54
-	4039	(mold\$4 or mould\$4) and stretch\$4 and relax\$4	USPAT; US-PGPUB	2002/09/24 13:54
-	0	(KIPFELSBERGER or MASLER-G\$.in. or 4646932.URPN. or 4784285.URPN.) and ((mold\$4 or mould\$4) and stretch\$4 and relax\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/24 13:54

-	27	((("5314282") or ("4560083") or ("4391384") or ("4654474") or ("4655000") or ("3730382") or ("4304743") or ("5150927") or ("5736216") or ("5551707") or ("5231138") or ("4996264") or ("4978716") or ("4978703") or ("4910245") or ("4885121") or ("4173362") or ("4130535") or ("4104210") or ("3958910") or ("3933773") or ("5151152") or ("3142850") or ("4784285") or ("5659924") or ("5937486") or ("5935362"))).PN.	USPAT	2002/09/26 13:57
-	7	EP-307507-\$.did. or JP-08151453-\$.did. or DE-3142850-\$.did. or WO-200044551-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 13:58
-	34	((("5314282") or ("4560083") or ("4391384") or ("4654474") or ("4655000") or ("3730382") or ("4304743") or ("5150927") or ("5736216") or ("5551707") or ("5231138") or ("4996264") or ("4978716") or ("4978703") or ("4910245") or ("4885121") or ("4173362") or ("4130535") or ("4104210") or ("3958910") or ("3933773") or ("5151152") or ("3142850") or ("4784285") or ("5659924") or ("5937486") or ("5935362"))).PN.) or (EP-307507-\$.did. or JP-08151453-\$.did. or DE-3142850-\$.did. or WO-200044551-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 16:14
-	184) Arnitel	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:19
-	0	"26" and (seal\$4 or plug\$4 b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:29
-	87	Arnitel and (stretch\$4 or relax\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:21
-	72	Arnitel and (stretch\$4 or relax\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:28
-	441	(264/291).CCLS.	USPAT	2002/09/26 14:28
-	113	Arnitel and (seal\$4 or plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:33
-	75	Arnitel and (plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:32
-	75	Arnitel and (plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:33
-	29	Arnitel and (plug\$4 or b\$plug or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:33

-	127	((264/291).CCLS.) and (seal\$4 or plug\$4 b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 14:42
-	79	((body adj plugs) or (gasket adj rings) or (shrink-on adj sleeveings)) and (stretch\$4 or deform\$4) and relax\$4	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 16:03
-	2	EP-367014-\$.did.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 16:03
-	28	((("5314282") or ("4560083") or ("4391384") or ("4654474") or ("4655000") or ("3730382") or ("4304743") or ("5150927") or ("5736216") or ("5551707") or ("5231138") or ("4996264") or ("4978716") or ("4978703") or ("4910245") or ("4885121") or ("4173362") or ("4130535") or ("4104210") or ("3958910") or ("3933773") or ("5151152") or ("3142850") or ("4784285") or ("5659924") or ("5937486") or ("5935362")).PN.) or (EP-307507-\$.did. or JP-08151453-\$.did. or DE-3142850-\$.did. or WO-200044551-\$.did.)) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) ("4894060").PN.	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 17:01
-	1	((("5314282") or ("4560083") or ("4391384") or ("4654474") or ("4655000") or ("3730382") or ("4304743") or ("5150927") or ("5736216") or ("5551707") or ("5231138") or ("4996264") or ("4978716") or ("4978703") or ("4910245") or ("4885121") or ("4173362") or ("4130535") or ("4104210") or ("3958910") or ("3933773") or ("5151152") or ("3142850") or ("4784285") or ("5659924") or ("5937486") or ("5935362")).PN.) or (EP-307507-\$.did. or JP-08151453-\$.did. or DE-3142850-\$.did. or WO-200044551-\$.did.)) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4)) and (relax\$4 or releas\$4) ("5937486").PN.	USPAT USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 16:20 2002/09/26 17:01
-	15	((("5314282") or ("4560083") or ("4391384") or ("4654474") or ("4655000") or ("3730382") or ("4304743") or ("5150927") or ("5736216") or ("5551707") or ("5231138") or ("4996264") or ("4978716") or ("4978703") or ("4910245") or ("4885121") or ("4173362") or ("4130535") or ("4104210") or ("3958910") or ("3933773") or ("5151152") or ("3142850") or ("4784285") or ("5659924") or ("5937486") or ("5935362")).PN.) or (EP-307507-\$.did. or JP-08151453-\$.did. or DE-3142850-\$.did. or WO-200044551-\$.did.)) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4)) and (relax\$4 or releas\$4) ("5937486").PN.	USPAT USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/26 16:20 2002/09/26 17:01
-	1	((24/297).CCLS.) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)	USPAT USPAT USPAT	2002/09/27 08:39 2002/09/27 08:40 2002/09/27 08:43
-	391	((24/297).CCLS.) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 08:56
-	83	((24/297).CCLS.) and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 10:55
-	479984	((mold\$4 or mould\$4).clm. and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4).clm. and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4).clm.) and (thermoplastic or elastom\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 08:57
-	1876	((mold\$4 or mould\$4).clm. and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4).clm. and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4).clm.) and (thermoplastic or elastom\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 10:56
-	731	((mold\$4 or mould\$4).clm. and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4).clm. and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4).clm.) and (thermoplastic or elastom\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:05
-	412	((mold\$4 or mould\$4).clm. and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4).clm. and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4).clm.) and (thermoplastic or elastom\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:05
-	37157	((mold\$4 or mould\$4).clm. and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4).clm. and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4).clm.) and (thermoplastic or elastom\$5)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:05

-	3330	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near30 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and (thermoplastic or elastom\$5) and mo\$ld\$4) and (seal\$4 or plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/27 11:08
-	2573	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near30 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and (thermoplastic or elastom\$5) and mo\$ld\$4) and (plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/27 11:01
-	1132	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near30 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and (thermoplastic or elastom\$5) and mo\$ld\$4) and (plug\$4 or b\$plug or gasket)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/27 11:01
-	35676	(stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near20 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:06
-	29826	(stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near10 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:07
-	1371	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near10 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and ((thermoplastic or elastom\$5) near20 mo\$ld\$4)	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:09
-	1027	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near10 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and ((thermoplastic or elastom\$5) near20 mo\$ld\$4) and (seal\$4 or plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM TDB	2002/09/27 11:09
-	19329	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near10 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and ((thermoplastic or elastom\$5) near20 mo\$ld\$4 near "20" (seal\$4 or plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4))	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:10
-	187	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near10 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and ((thermoplastic or elastom\$5) near20 mo\$ld\$4 near20 (seal\$4 or plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4))	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 11:13
-	20	("3193884" "3899567" "4005883" "4113829" "4127632" "4178023" "4264661" "4394343" "4428899" "4573716" "4606783" "4637636" "4645246" "4657286" "4722560" "4787596" "4824148" "4867484" "4958858" "5042848").PN.	USPAT	2002/09/27 11:13
-	1	("3193884" "3899567" "4005883" "4113829" "4127632" "4178023" "4264661" "4394343" "4428899" "4573716" "4606783" "4637636" "4645246" "4657286" "4722560" "4787596" "4824148" "4867484" "4958858" "5042848").PN.) and stretch\$4	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 12:26
-	50	("Re32983" "D253009" "1113561" "2285981" "2410460" "2433538" "2484356" "2488938" "2577345" "2586674" "3037508" "3149017" "3157724" "3247857" "3295145" "3559651" "3588997" "3627579" "3631857" "3733383" "3759254" "3992766" "4004591" "4009717" "4022213" "4031214" "4232675" "4241828" "4275812" "4354494" "4432357" "4446860" "4475910" "4484918" "4546029" "4576156" "4603174" "4626250" "4735621" "4781709" "4794929" "4795425" "4798600" "4805604" "4833172" "4855169" "4867937" "4955392" "4964416" "5096896").PN.	USPAT	2002/09/27 12:04

-	394	((mold\$4 or mould\$4).clm. and (stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4).clm. and (relax\$4 or releas\$5 or let\$4).clm.) and (thermoplastic or elastom\$5).clm.) not (((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near10 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and ((thermoplastic or elastom\$5) near20 mo\$ld\$4 near20 (seal\$4 or plug\$4 or b\$plug or ring or sleev\$4)))	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 12:27
-	917	copolyether adj ester	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/27 14:21
-	4447	((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near30 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and (thermoplastic or elastom\$5) and mo\$ld\$4	USPAT; US-PGPUB	2002/09/27 14:24
-	2	(copolyether adj ester) and (((stretch\$4 or expand\$4 or deform\$4) near30 (relax\$4 or releas\$5 or let\$4)) and (thermoplastic or elastom\$5) and mo\$ld\$4)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/27 14:24
-	57	(copolyether adj ester) and (gasket or O-ring or plug)	USPAT; US-PGPUB; EPO; JPO; DERWENT; IBM_TDB	2002/09/27 14:25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/NL 98/00006

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C09J5/02 B32B31/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 415 394 A (CHOLMAR SIDNEY) 15 November 1983 see the whole document ---	1-6, 10
X	US 4 096 013 A (LUTZMANN H HARALD ET AL) 20 June 1978 see the whole document ---	1-6, 10
A	US 4 365 716 A (WATT WILLIAM E R) 28 December 1982 see figure 1 see claims ---	1-10
A	US 5 532 053 A (MUELLER WALTER B) 2 July 1996 see column 7, line 42 - column 8, line 11 see claims ---	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 March 1998

Date of mailing of the international search report

09/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Oudot, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte. onal Application No

PCT/NL 98/00006

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 939 009 A (BEAVERS RANDY S ET AL) 3 July 1990 see column 4, line 54-58 see claims	1-10
A	US 4 935 089 A (SCHIRMER HENRY G) 19 June 1990 see claims	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

International Application No

PCT/NL 98/00006

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4415394 A	15-11-83	NONE	
US 4096013 A	20-06-78	CA 1038795 A	19-09-78
		DE 2446414 A	11-09-75
		FR 2263092 A	03-10-75
		GB 1477193 A	22-06-77
		JP 1102074 C	25-06-82
		JP 50126085 A	03-10-75
		JP 56037064 B	28-08-81
		SE 7502579 A	09-09-75
US 4365716 A	28-12-82	US 4264392 A	28-04-81
US 5532053 A	02-07-96	BR 9506947 A	09-09-97
		CA 2143543 A	02-09-95
		EP 0748282 A	18-12-96
		WO 9523696 A	08-09-95
US 4939009 A	03-07-90	AU 3216489 A	05-10-89
		CA 1305037 A	14-07-92
		EP 0404803 A	02-01-91
		JP 3503992 T	05-09-91
		WO 8908556 A	21-09-89
US 4935089 A	19-06-90	US 4847148 A	11-07-89
		AU 2433788 A	04-05-89
		CA 1338784 A	10-12-96

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No.

PCT/NL 00/00048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B29C65/44 B62D25/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B29C B62D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 31 42 850 A (ITW ATECO GMBH) 11 May 1983 (1983-05-11) abstract page 8, last paragraph	1-4
A	US 4 390 668 A (GARVER SR EDWARD B) 28 June 1983 (1983-06-28) claims	1,2,4
A	EP 0 834 442 A (UNITED CARR GMBH TRW) 8 April 1998 (1998-04-08) figures	1
A	US 5 829 482 A (TAKABATAKE YOSHIHIRO) 3 November 1998 (1998-11-03) figures	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:****"A"** document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance**"E"** earlier document but published on or after the international filing date**"L"** document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)**"O"** document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means**"P"** document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed**"T"** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention**"X"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone**"Y"** document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.**"B"** document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

06/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cordenier, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/NL 00/00048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3142850 A	11-05-1983	NONE	
US 4390668 A	28-06-1983	NONE	
EP 0834442 A	08-04-1998	DE 19640835 A US 5937486 A	09-04-1998 17-08-1999
US 5829482 A	03-11-1998	JP 9047719 A	18-02-1997

09/801, 090

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑪ DE 3523771 A1

⑤ Int. Cl. 4:
B29 C 69/00

⑳ Akt nz ichen: P 35 23 771.6
㉑ Anmeldetag: 3. 7. 85
㉒ Offenlegungstag: 8. 1. 87

Behördeneigentum

DE 3523771 A1

㉗ Anmelder:
Stewing, Albert, 4270 Dorsten, DE

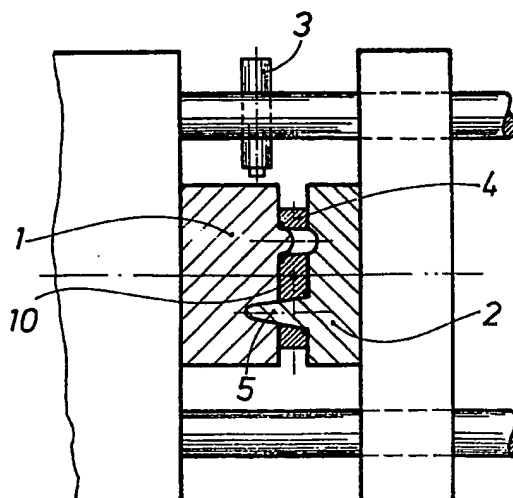
㉘ Vertreter:
Andrejewski, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Honke, M.,
Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Masch, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 4300 Essen

㉙ Erfinder:
gleich Anmelder

PTO 2003-87
S.T.I.C. Translations Branch

㉚ Verfahren und Spritzgußmaschine zum Herstellen von Wärmeschrumpfmanschetten aus thermoplastischem Kunststoff

Es handelt sich um ein Verfahren zum Herstellen von Wärmeschrumpfmanschetten für Verbindungs- und Abzweigschrumpfmuffen in der Fernmeldetechnik, wonach die Wärmeschrumpfmanschetten als Einzelteile spritzgegossen und noch im Spritzgußwerkzeug vernetzt sowie dann die Einzelteile im Zuge der Abkühlung aber noch unter Nutzung der Spritzgießwärme auf das vorgegebene Manschettenmaß gereckt werden. Das gelingt unter Verzicht auf eine sonst getrennte Extruder- und Reckstrecke. Insoweit wird eine rationelle Manschettenfertigung erreicht.



DE 3523771 A1

(5) zumindest im Bereich der Dornspitze mit an der Oberfläche austretenden Rollen bestückt ist.

Beschreibung

1. Verfahren zum Herstellen von Wärmeschrumpfmanschetten aus thermoplastischem Kunststoff für Verbindungs- und Abzweigschrumpfmuffen für Kabel, insbes. Fernmeldekabel, wonach das Kunststoffmaterial vernetzt, gereckt, kleber- und thermocolorbeschichtet wird, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmeschrumpfmanschetten als Einzelteile spritzgegossen und noch im Spritzgußwerkzeug vernetzt werden, daß dann die Einzelteile im Zuge der Abkühlung aber noch unter Nutzung der Spritzgießwärme auf das vorgegebene Manschettenmaß gereckt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Recken der Einzelteile noch in der Spritzgußmaschine vorgenommen wird.

3. Spritzgußmaschine zum Durchführen des Verfahrens nach Anspruch 1 oder 2, mit einer Schließeinheit und einer Spritzeinheit, wobei die Schließeinheit das geteilte Spritzgußwerkzeug mit gegeneinander verfahrbaren Werkzeughälften und einen Auswerfer trägt, dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Spritzgußwerkzeug (1, 2) ein Reckwerkzeug angeordnet ist, und daß für das Spritzgußwerkzeug und das Reckwerkzeug eine gemeinsame Formplatte (4) als Werkzeugmittelteil vorgesehen ist, und daß die Formplatte (4) von der Spritzgußposition in die Reckposition überführbar ist und in Reckposition ein Reckdorn (5) des Reckwerkzeuges in die Formplatte (4) eintauchbar ist.

4. Spritzgußmaschine nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Formplatte (4) als Doppelplatte mit einer Eintauchöffnung für einen Spritzkern (9) und für den Reckdorn (5) ausgebildet ist und die Eintauchöffnung von randwulstbildenden Ausnehmungen umgeben ist.

5. Spritzgußmaschine nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Spritzkern (9) und der Reckdorn (5) auf der gleichen Werkzeugeite angeordnet sind und die Formplatte (4) in Plattenebene drehbar oder quer zur Schließrichtung zwischen beiden Werkzeughälften (1, 2) gelagert ist.

6. Spritzgußmaschine nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Spritzkern (9) und der Reckdorn (5) quer zur Schließrichtung verschiebbar gelagert und nacheinander in das Werkzeugunterteil (2) und ggf. die zwischengeschaltete Formplatte (4) eintauchbar sind.

7. Spritzgußmaschine nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Werkzeugunterteil (2) eine Halteplatte (6) und eine Hohlform (7) für die entstehende Wärmeschrumpfmanschette aufweist.

8. Spritzgußmaschine nach einem der Ansprüche 3 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlform (7) eine der Kontur des Reckdornes (5) entsprechende Ausnehmung (8) aufweist.

9. Spritzgußmaschine nach einem der Ansprüche 3, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Reckdorn (5) auf der dem Spritzkern (9) diagonal gegenüberliegenden Werkzeugeite angeordnet ist und die Formplatte (4) als Wendeplatte ausgebildet sowie um eine quer zur Schließrichtung der Werkzeughälften (1, 2) verlaufende Wendeachse (10) drehbar gelagert ist.

10. Spritzgußmaschine nach einem der Ansprüche 3 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Reckdorn

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Wärmeschrumpfmanschetten aus thermoplastischem Kunststoff für Verbindungs- und Abzweigschrumpfmuffen für Kabel, insbes. Fernmeldekabel, wonach das Kunststoffmaterial vernetzt, gereckt, kleber- und thermocolorbeschichtet wird.

Es ist ein derartiges Herstellungsverfahren für Wärmeschrumpfmanschetten bekannt, wonach zunächst ein Folienband kontinuierlich extrudiert und danach vernetzt wird, sei es durch Bestrahlung oder Wärmebehandlung. Nach dem Vernetzen wird das Folienband über eine Reckstrecke auf die erforderlichen Maße gebracht. Danach erhält das Folienband in Verlängerung der Reckstrecke sowohl eine Kleberbeschichtung als auch eine Thermocolorbeschichtung. Es erfolgt dann ein Bedrucken und Besäumen der entstehenden Wärmeschrumpfmanschetten. — Ein derartiges Verfahren ist verhältnismäßig kostenintensiv und unwirtschaftlich, weil es den getrennten Einsatz eines Extruders, einer Bestrahlungsvorrichtung und einer Reckanlage verlangt. — Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung anzugeben, die eine rationelle und wirtschaftliche, folglich preisgünstige Herstellung von Wärmeschrumpfmanschetten aus thermoplastischem Kunststoff ermöglichen.

Zur Lösung dieser Aufgabe sieht die Erfindung bei einem gattungsgemäßen Verfahren vor, daß die Wärmeschrumpfmanschetten als Einzelteile spritzgegossen und noch im Spritzgußwerkzeug vernetzt werden, daß dann die Einzelteile im Zuge der Abkühlung aber unter Nutzung der Spritzgießwärme auf das vorgegebene Manschettenmaß gereckt werden. — Nach Lehre der Erfindung werden also die Wärmeschrumpfmanschetten gleichsam in einem Arbeitsgang spritzgegossen, vernetzt und gereckt, jedenfalls unter Verzicht auf insoweit unterschiedliche Behandlungsstrecken. Danach werden die Einzelteile kleber- und thermocolorbeschichtet, bedruckt und verpackt. Die Vernetzung der Einzelteile noch im Spritzgußwerkzeug erfolgt auf peroxidischem/chemischen Wege. Grundsätzlich besteht die Möglichkeit, für das Recken der Einzelteile auseinanderfahrbare Spannzangen vorzusehen. Nach bevorzugter Ausführungsform der Erfindung wird jedoch das Recken der Einzelteile noch in der Spritzgußmaschine vorgenommen. Stets wird eine optimale Durchwärmung der Einzelteile erreicht, so daß die Spritzwärme ohne zusätzliche Energiezufuhr für den Reckvorgang zur Verfügung steht.

Die Erfindung betrifft ferner eine Spritzgußmaschine mit einer Schließeinheit und einer Spritzeinheit, die zur Durchführung des beanspruchten Verfahrens besonders geeignet ist, wobei die Schließeinheit das geteilte Spritzgußwerkzeug mit gegeneinander verfahrbaren Werkzeughälften und einen Auswerfer trägt. Diese Spritzgußmaschine ist dadurch gekennzeichnet, daß neben dem Spritzgußwerkzeug ein Reckwerkzeug angeordnet ist, und daß für das Spritzgußwerkzeug und das Reckwerkzeug eine gemeinsame Formplatte als Werkzeugmittelteil vorgesehen ist, und daß die Formplatte von der Spritzgußposition in die Reckposition überführbar ist und in Reckposition ein Reckdorn des Reckwerkzeuges in die Formplatte eintauchbar bzw. einfahrbar ist.

Nach dem vollständigen Eintauchen des Reckdornes in die Formplatte erfolgt das Abkühlen der gereckten Wärmeschrumpfmanschette. Jedenfalls kann bei der erfindungsgemäßen Spritzgußmaschine sowohl das Erzeugen als auch das Recken der als Einzelteile ausgebildeten Wärmeschrumpfmanschetten praktisch nebeneinander erfolgen. Zweckmäßigerweise ist die Formplatte als Doppelplatte mit einer Eintauchöffnung für einen Spritzkern und für den Reckdorn ausgebildet, wobei die Eintauchöffnung von randwulstbildenden Ausnehmungen zum Einspannen der jeweils entstehenden Wärmeschrumpfmanschetten umgeben ist. Weiter sieht die Erfindung vor, daß der Spritzkern und der Reckdorn auf der gleichen Werkzeugseite angeordnet sind und die Formplatte in Plattenebene entweder drehbar gelagert oder querverschiebbar zur Schließrichtung zwischen beiden Werkzeughälften gelagert ist. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß der Spritzkern und der Reckdorn quer zur Schließrichtung verschiebbar gelagert und nacheinander in das Werkzeugunterteil und ggf. die zwischengeschaltete Formplatte eintauchbar sind. Verzichtet man auf die Formplatte, dann weist das Werkzeugunterteil zweckmäßigerweise eine Halteplatte und eine Hohlform für die entstehende Wärmeschrumpfmanschette auf. Vorzugsweise weist die Hohlform dann eine der Kontur des Reckdornes entsprechende Ausnehmung auf. — Nach einer abgewandelten Ausführungsform der Erfindung mit selbständiger Bedeutung ist vorgesehen, daß der Reckdorn auf der dem Spritzkern diagonal gegenüberliegenden Werkzeugseite angeordnet ist und die Formplatte als Wendeplatte ausgebildet sowie um eine quer zur Schließrichtung der Werkzeughälften verlaufende Wendeachse drehbar gelagert ist. Bei dieser Spritzgußmaschine kann also auf der einen Seite zunächst der Spritzling hergestellt und anschließend — nämlich nach dem Drehen des Werkzeuges in Reckposition — gereckt werden, indem der Reckdorn in die Formplatte bzw. Hohlform unter Recken des Spritzteiles eintaucht. — Der Reckdorn weist bevorzugt eine verhältnismäßig glatte Oberfläche auf, um gleiche Wandstärken bei der entstehenden Wärmeschrumpfmanschette zu erhalten. Zur Vermeidung von ungleichmäßigen Wandstärken infolge Haftreibung kann der Reckdorn zumindest im Bereich der Dornspitze mit an der Oberfläche austretenden Rollen bestückt sein.

Die durch die Erfindung erreichten Vorteile sind im wesentlichen darin zu sehen, daß ein Verfahren und eine Spritzgußmaschine angegeben werden, wonach sich Wärmeschrumpfmanschetten für Verbindungs- und Abzweigschrumpfmuffen für Kabel und insbes. Fernmeldekabel in einfacher, rationeller und wirtschaftlicher Weise herstellen lassen, weil nach Lehre der Erfindung der Erzeugungs-, Vernetzungs- und Reckprozeß gekoppelt sind und sich in einer gemeinsamen Vorrichtung, nämlich Spritzgußmaschine durchführen lassen. Daraus resultiert eine besonders preisgünstige Manschettenfertigung mit reduziertem Produktionsanlagenaufwand.

Im folgenden wird die Erfindung anhand einer lediglich ein Ausführungsbeispiel darstellenden Zeichnung näher erläutert; es zeigen:

Fig. 1 ein Reckwerkzeug für eine erfindungsgemäße Spritzgußmaschine in schematischer Darstellung vor dem Einfahren eines Reckdornes,

Fig. 2 den Gegenstand nach Fig. 1 nach dem Einfahren des Reckdornes,

Fig. 3 eine abgewandelte Ausführungsform mit nebeneinander angeordnetem Spritzgußwerkzeug und

Reckwerkzeug für eine erfindungsgemäße Spritzgußmaschine in Schließstellung,

Fig. 4 den Gegenstand nach Fig. 3 in Offenstellung,

Fig. 5 den Gegenstand nach Fig. 4 im Zuge des Wendevorganges und

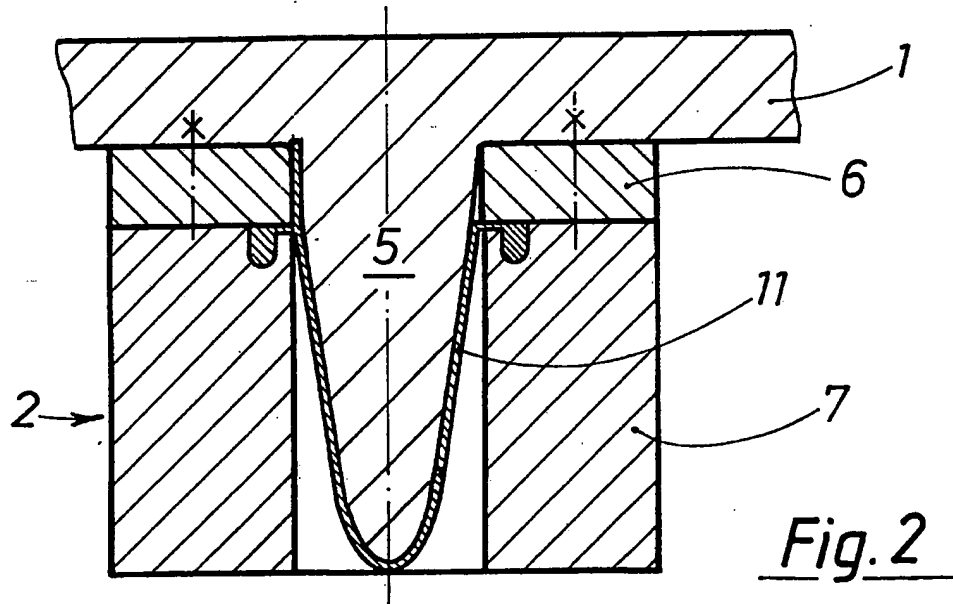
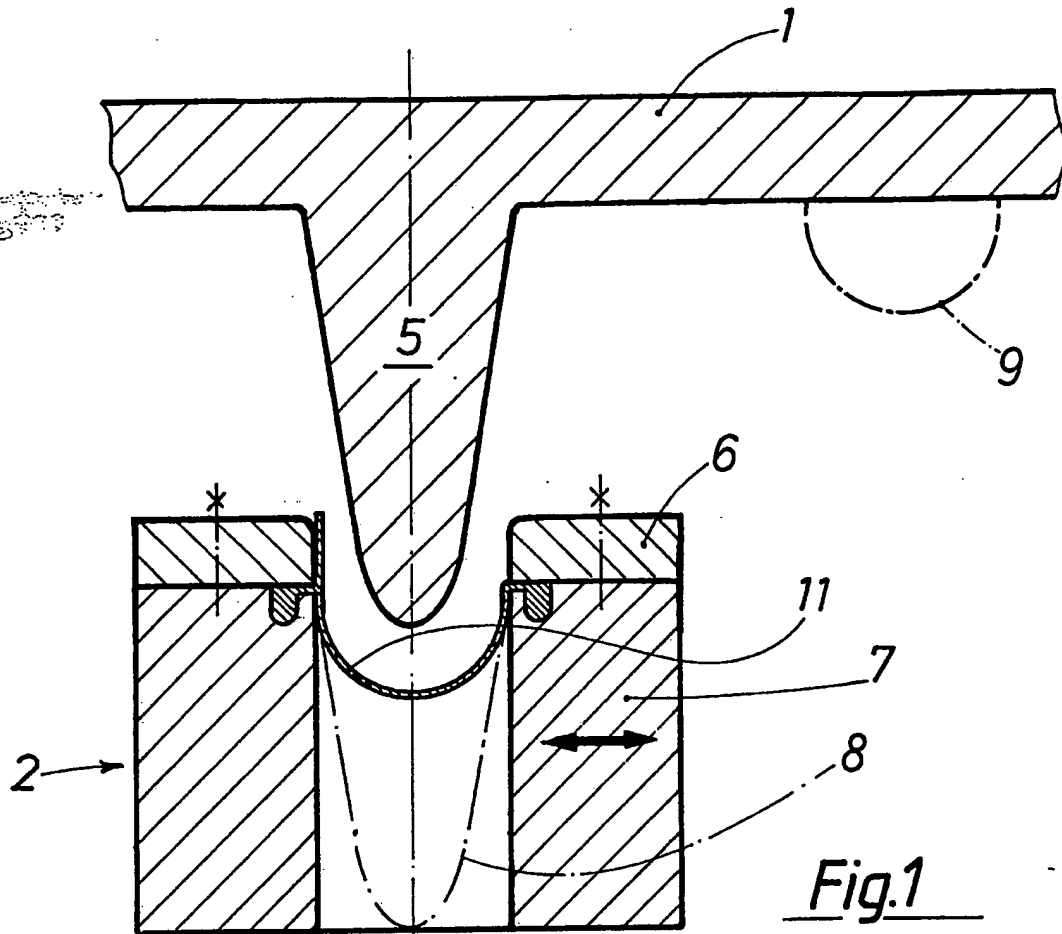
Fig. 6 den Gegenstand nach Fig. 5 in Auswerferposition.

In den Figuren ist eine Spritzgußmaschine dargestellt, die zum Herstellen von Wärmeschrumpfmanschetten aus thermoplastischem Kunststoff für Verbindungs- und Abzweigschrumpfmuffen dient, die für Kabel, insbes. Fernmeldekabel, bestimmt sind. Diese Spritzgußmaschine weist eine Schließeinheit und eine nicht dargestellte Spritzeinheit auf, wobei die Schließeinheit das geteilte Spritzgußwerkzeug mit gegeneinander verfahrbaren Werkzeughälften 1, 2 und einen Auswerfer 3 trägt. Neben dem Spritzgußwerkzeug ist ein Reckwerkzeug angeordnet. Für das Spritzgußwerkzeug und das Reckwerkzeug ist eine gemeinsame Formplatte 4 als Werkzeugmittelteil vorgesehen. Die Formplatte 4 ist von der Spritzgießposition in die Reckposition überführbar. In Reckposition ist ein Reckdorn 5 des Reckwerkzeuges in die Formplatte 4 eintauchbar bzw. einfahrbar. Bei Verzicht auf eine solche Formplatte 4 weist das Werkzeugunterteil 2 eine Halteplatte 6 und eine Hohlform 7 für die entstehende Wärmeschrumpfmanschette auf, wobei die Hohlform 7 eine der Kontur des Reckdornes 5 entsprechende Ausnehmung 8 besitzen kann. Bei dieser Ausführungsform sind ein Spritzkern 9 und der Reckdorn 5 auf der gleichen Werkzeugseite angeordnet und quer zur Schließrichtung verschiebbar gelagert, so daß sie nacheinander in das Werkzeugunterteil 2 einfahren können. Es besteht aber auch die nicht dargestellte Möglichkeit, daß die Formplatte 4 drehbar gelagert oder quer zur Werkzeugschließrichtung verschiebbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der Reckdorn 5 auf der dem Spritzkern 9 diagonal gegenüberliegenden Werkzeugseite angeordnet. Die Formplatte 4 ist in diesem Fall als Wendeplatte ausgebildet sowie um eine quer zur Schließrichtung der Werkzeughälften 1, 2 verlaufende Wendeachse 10 drehbar gelagert. Folglich kann stets gleichzeitig auf der einen Werkzeugseite der Spritzling 11 hergestellt und auf der anderen Seite der Spritzling 11 unter Bildung der betreffenden Wärmeschrumpfmanschette gereckt werden. Das Auswerfen der fertigen Wärmeschrumpfmanschette erfolgt in gleichsam 90°-Position der Wendeplatte bzw. Formplatte 5 mit Hilfe des dort zugeordneten Auswerfers 3. Stets werden mit der erfindungsgemäßen Spritzgußmaschine die Wärmeschrumpfmanschetten als Einzelteile spritzgegossen und noch im Spritzgießwerkzeug vernetzt, worauf dann die Einzelteile im Zuge der Abkühlung aber noch unter Nutzung der Spritzgießwärme auf das vorgegebene Manschettenmaß gereckt werden.

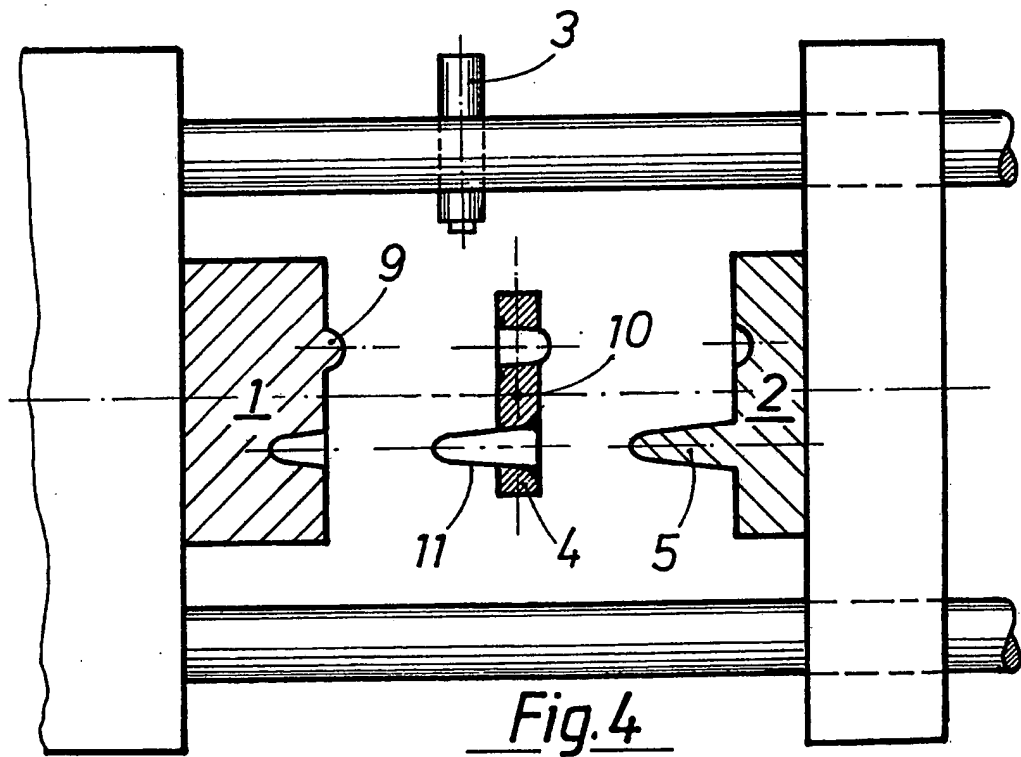
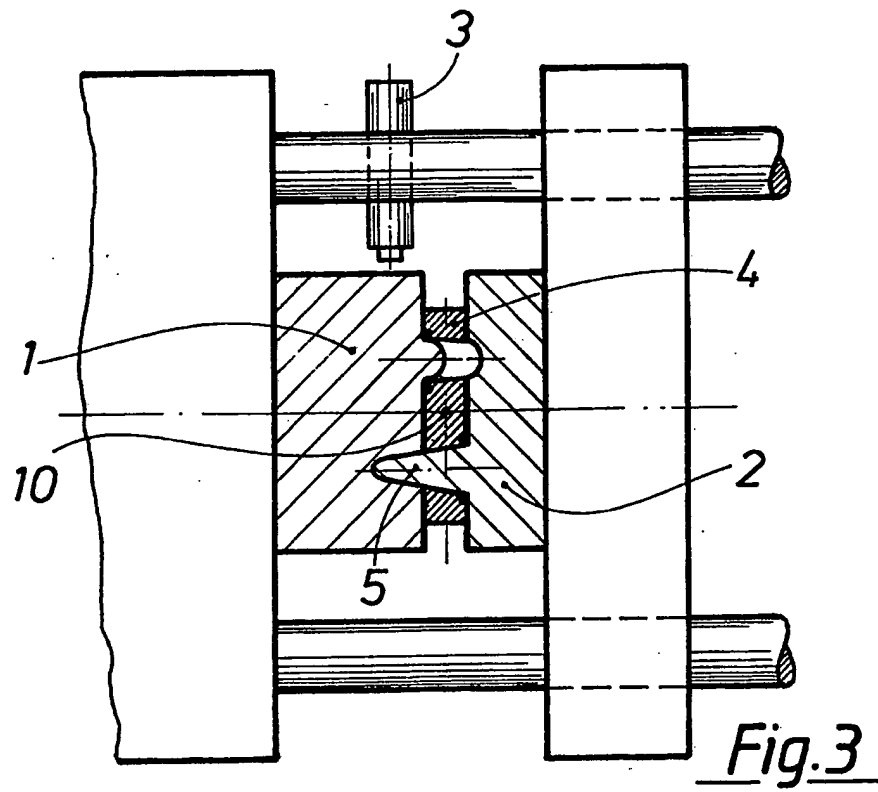
• Nummer:
 • Int. Cl.4:
 • Anmeld tag:
 Offenl gungstag:

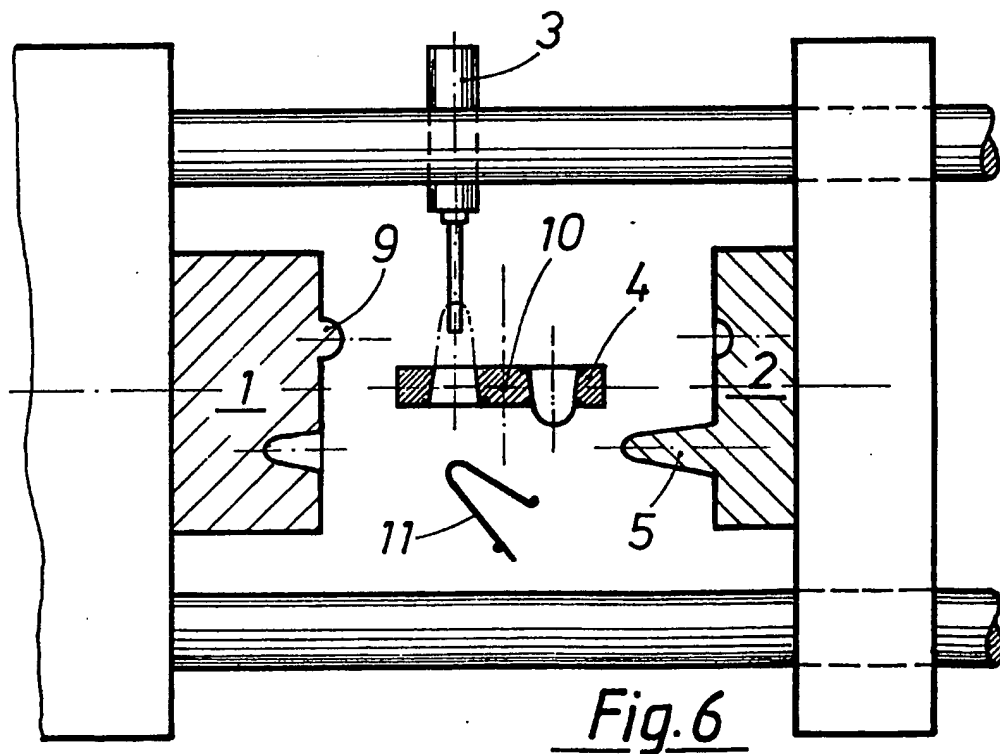
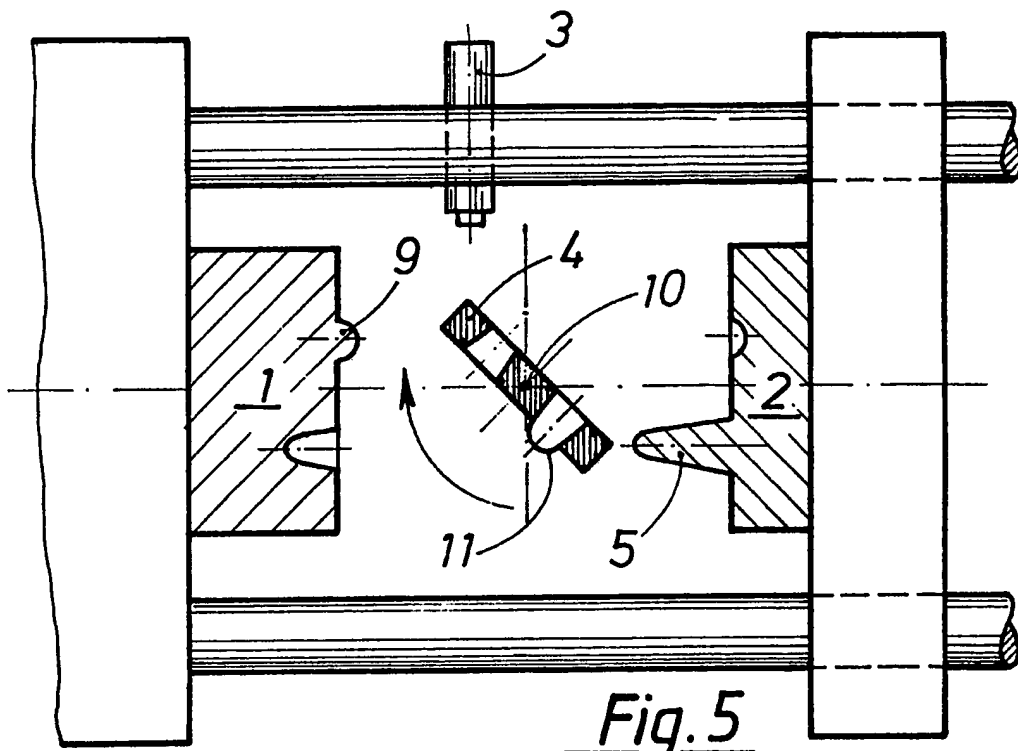
35 23 771
 B 29 C 69/00
 3. Juli 1985
 8. Januar 1987

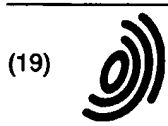


608 862/418

ORIGINAL INSPECTED







Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 874 033 A1**

(12) **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

(43) Date of publication:
28.10.1998 Bulletin 1998/44

(51) Int. Cl.⁶: **C09J 5/02, B32B 31/24**

(21) Application number: **97200020.2**

(22) Date of filing: **06.01.1997**

(84) Designated Contracting States:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**

(71) Applicant: **DSM N.V.**
6411 TE Heerlen (NL)

(72) Inventors:
• **Avides Moreira, Antonio**
4150 Porto (PT)
• **Magalhaes, Arminda Maria Leite**
6211 BG Maastricht (NL)
• **Dijkstra, Krijn**
6137 JB Sittard (NL)
• **Campos Mendes Teles, Ana Rita**
4710 Braga (PT)

(54) **Process for improving the adhesion between a polymer film and a polymer matrix**

(57) The invention relates to a process for improving the adhesion between a polyolefine matrix and a polyether blockcopolymer film by means of a plasma treatment of the interface between the polyolefine and the polyether blockcopolymer and wherein during the plasma treatment the film and the matrix are in contact with each other and the electrical discharge passes through the film and the matrix.

A 10-fold increase of the adhesion between polypropylene and a polyether-ester blockcopolymer could be realized by a plasma treatment at atmospheric pressure in air.

EP 0 874 033 A1

Description

The present invention relates to a process for improving the adhesion between polymer surfaces, more specifically to a process for improving the adhesion between a polymer film and a supporting polymer matrix, wherein the film consists of a polymer having polar groups and the matrix consists of a non-polar polyolefine or vice versa. The film and matrix may contain if necessary additives and fillers, for instance colourants, stabilisers, processing aids, flame retardant agents, talc, minerals and/or fibrous reinforcing materials. The proportion of these additives should be chosen so that the polymer forms a continuous phase and the interface between the film and matrix is mainly a polymer-polymer contact. However in most applications the film will contain only low amounts of additives.

More specifically the present invention relates to a film consisting mainly of at least one polyether block copolymer and a matrix consisting of a polyolefine. Known polyether block copolymers are for instance polyetherester block copolymers, polyetheramide block copolymers and polyurethanes containing polyether blocks.

These films find use in sheetings having the property of being waterrepellant but of being permeable for water vapour. Sheetings of this kind find application in a wide range of fields, for instance as surgical garment, diapers, sports and rain garment and in the building industry for instance as roofing material. In these applications optimal use of the water vapour permeability can be made if the films are very thin. However in that case mechanical strength of the single film is too low and use has to be made of a matrix that supports the film. Supporting matrices can be for instance woven and non woven fibrous materials. For instance in sports wear and rain coats the water repellant and water vapour permeable film is supported by a textile. The material of the textile for instance polyester is in most cases good compatible with the material of the film, for instance copolyetherester, and a strong permanent adhesion between the film and matrix can be obtained by for instance a sealing process.

However in many combinations of materials the material of the matrix and film are not compatible and at least one of the contacting surfaces has to be modified to make adhesion possible. These surface treatments can be given by chemical means for instance by applying a compatilizing compound, or using a sealant. Another in many cases very effective method exists of plasma modification of the surface of the matrix.

A general introduction on this technique can be found in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, in the chapter on Surface Modification, p. 674 and following, (1989) and the references mentioned therein. Depending upon the gaseous atmosphere in which the plasma treatment is given the polymer surface can be modified. The most simple plasma treatment is the corona discharge treatment in air of atmospheric pressure. The technique which is described in more detail in for instance T.appl. 65(8), 75-78 (1982) and Kunststoffberater 10, 31 (1987) is in essence a high-frequency electric discharge between two electrodes by which negative charges, i.e. electrons and ions, are transported with very high velocity, due to the imposed high-field strength, to the positive electrode, which in general supports the substrate of which the surface is to be modified. After the treatment the adhesion of the exposed polyolefine film surface is generally improved appreciably. However in the case of a polyolefin matrix and polyether block copolymer film no improvement of the adhesion could be obtained by the convential corona treatment of the polyolefin surface. Contrary to what was expected even a decrease of the adhesion was observed.

Very surprisingly the inventors have found however that an exceptional increase of the adhesion between the surfaces of a polyolefin and a polyether blockcopolymer can be obtained by a corona treatment if the two surfaces are in contact with each other during the corona treatment and the electric discharge passes through film and matrix.

Preferably the polyether block copolymer film is situated furthest away from the positive electrode, so that the electric discharge passes first through the polyether blockcopolymer before reaching the polyolefin surface.

Another preferred condition is that the film and matrix are contacted under some pressure during the corona treatment. As the corona treatment is preferably performed as a continuous process, this pressure is very practically exerted by at least one cylinder roll.

The energy that is discharged may vary over a wide range and depends interalia on the thickness of the film and matrix, frequency of the discharges, and duration of the treatment. The average skilled person can easily determine the optimum conditions from case to case.

The treatment should anyhow be limited to such a time and energy density that no pinholes are made in the film.

The mechanism of the phenomena that lead to the unexpected improvement of the adhesion between the polyolefin matrix and polyether blockcopolymer film is not yet understood, but it will be clear for the person skilled in the art that the invention may be extended to any material combination having comparable properties as the polyether block copolymer and the polyolefine of the present description. Also the invention is not limited to a polyether blockcopolymer film and a polyolefin matrix but applies in general to any interface between a polyether blockcopolymer and a polyolefine.

The invention is now illustrated by some examples and comparative experiments. However, as outlined already earlier the invention is not limited thereto.

Experimental

Materials

Film of Arnitel EM400[®], a polyetherester blockcopolymer, Shore D hardness of 40 and consisting essentially of polybutyleenterephthalate (40 wt.%) as hard segments and polytetrahydrofurane (60 wt.%) as soft segments, supplied by DSM, was made by sheet extrusion with a thickness of 12 μm , 25 μm , 50 μm and 100 μm .

Film of Polypropylene (standard homopolymer film grade) was made by sheet extrusion with a thickness of 25 μm . Before the corona treatment both the Arnitel and the PP films were dried for 2h at 80°C.

Corona treatment

The corona treatment was performed with a Softal generator type 3030 (maximum output voltage: 13 kV, output frequency: 16-30 kHz) in a standard configuration. The thickness of the Arnitel film and the speed of the treated film were systematically varied. The voltage remained constant during the experiments on the maximal setting of the corona device.

The corona treatment was performed in two different ways. In the first method, the PP film was corona treated and subsequently cured on the Arnitel film under different conditions. As a reference also untreated PP was cured on Arnitel under similar conditions.

In the second method a sandwich of the Polypropylene and the Arnitel film was corona treated in such a way that the corona was on the Arnitel side of the sandwich. With this sandwich no subsequent curing was performed after the corona treatment. During the treatment the two layers were pressed together by the weight of a cylinder roll.

Curing experiments

Curing of the specimens was done on a HSG/ETK hot seal apparatus, supplied by Otto Brugger. The temperature of the two sealing plates was set at 200 °C for the Arnitel side and 100 °C at the PP side. The sealing pressure was kept constant at 0.8 MPa. The sealing time was varied between 10 and 99s. Also the time-gap between the corona treatment and the curing experiments was varied.

Adhesion measurements

The test chosen to determine the strength of adhesion between Arnitel EM 400 and PP was the 180°C Peel Test according to ISO 8510-2. The test was performed in a tensile machine ZWICK 1445 with a speed of 25 mm/min and a load cell of 5N. The values of the peel test recorded are averaged over three samples. The dimensions of the assembly of Arnitel EM 400 and PP were: 100 x 20 mm (length x width) and 125, 75, 50, 37 μm of thickness.

Results

In the Table 1 the peel strength of laminates of PP/Arnitel is represented. It can be seen that by corona treating the PP the interface strength of PP/Arnitel even decreases, compared to the reference. Variations in the corona and healing conditions do not essentially change the peel strength.

However, when a sandwich of PP/Arnitel is corona treated, surprisingly a dramatic (a factor 10) increase in the interface strength is obtained. To our knowledge this effect never was reported before. This increase in the peel strength of PP/Arnitel by this new method is only slightly dependent on the thickness of the Arnitel film (see Table 2). For the thinnest films tested here, the peel force exceeds the yield strength of the Arnitel, thus giving cohesive failure instead of interfacial failure.

TABLE 1

Exp.	time gap [s]	film speed [mm/min]	healing time [s]	Arnitel thickness [μm]	$G_{c/\text{max}}$ [J/m^2]	δ_{n-1}	$G_{c/\text{av}}$ [J/m^2]	δ_{n-1}
ref.	-	-	-	100	13.3	1.4	7.1	0.2
1	10	320	99	100	9.3	2.3	4.1	1.0
2	60	320	99	100	6.6	2.8	2.3	1.1

TABLE 1 (continued)

Exp.	time gap [s]	film speed [mm/min]	healing time [s]	Arnitel thickness [μm]	$G_{c/\text{max}}$ [J/m^2]	δ_{n-l}	$G_{c/\text{av}}$ [J/m^2]	δ_{n-l}
3	900	320	99	100	7.3	1.7	2.9	0.9
1	10	320	99	100	9.3	2.3	4.1	1.0
4	10	960	99	100	18.0	12.1	4.2	2.5
5	10	1600	99	100	139	5.2	2.8	0.5
6	10	320	1	100	5.1	0.2	2.7	0.8
7	10	320	10	100	5.0	0.1	3.1	0.2
8	10	320	30	100	9.8	2.6	4.1	0.6
9	10	320	60	100	13.8	12.6	4.0	2.1
1	10	320	99	100	9.3	2.3	4.1	1.0

Different conditions of direct corona treatment of PP and subsequent curing on Arnitel, combined with results from peel test.: $G_{c/\text{max}}$ maximum peel energy during peel test, $G_{c/\text{av}}$ average peel energy during peel test. δ_{n-l} is the standard deviation of the peel energy.

TABLE 2

Exp.	Arnitel thickness [μm]	film speed [mm/min]	$G_{c/\text{max}}$ [J/m^2]	δ_{n-l}	$G_{c/\text{av}}$ [J/m^2]	δ_{n-l}
ref.	100	-	13.3	1.4	7.1	0.2
10	12	320	*	*	*	*
11	25	320	76.4	35.0	55.2	36.1
12	50	320	81.7	56.6	-	-
13	100	320	121.7	81.4	19.8	14.4
13	100	320	121.7	81.4	19.8	14.4
14	100	960	53.4	17.8	18.9	7.9
15	100	1600	24.3	10.5	9.8	5.3
16	100	3200	11.5	3.8	5.8	0.4

Effect of the Arnitel thickness and film speed on the peel strength of a sandwich of PP/Arnitel corona treated. $G_{c/\text{max}}$ maximum peel energy during peel test, $G_{c/\text{av}}$ average peel energy during peel test. δ_{n-l} is the standard deviation of the peel energy.

* Cohesive failure in the Arnitel layer instead of interfacial failure.

Claims

- Process for improving the adhesion between a film and a supporting matrix in which the film consists of at least one polyether blockcopolymer and the matrix consists of at least one polyolefin, optionally the blockcopolymer and polyolefine containing up to 80% by weight of one or more additives, in which process the interface between the film and matrix is given a plasma treatment and wherein during the plasma treatment the film and the matrix are in contact with each other and the electrical discharge passes through the film and the matrix.
- Process according to claim 1 wherein during the plasma treatment the polyetherblock copolymer film is situated furthest away from the positive electrode.

3. Process according to any one of the claims 1 and 2 wherein the film and the matrix are contacted under pressure during the plasma treatment.
4. Process according to claim 3 wherein the pressure is exerted by at least one cylinder roll.
5. Multilayered object comprising at least one film of a polyether blockcopolymer and a matrix of a polyolefine wherein the adhesion of the film and the matrix is characterized by a maximum peel energy, measured according to ISO 8510-2, of at least 20 J/m² and an average peel energy of at least 10 J/m².
6. Multilayered object according to claim 5 wherein the maximum peel energy is at least 30 J/m² and the average peel energy at least 15 J/m².
7. Multilayered object according to any one of the claims 5 and 6 wherein the polyether blockcopolymer is chosen from the group consisting of thermoplastic polyetheresters, polyetheramides and polyetherurethanes.
8. Multilayered object according to claim 7 wherein the polyether blockcopolymer is a thermoplastic polyetherester blockcopolymer.



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 97 20 0020

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
A	US 5 532 053 A (MUELLER WALTER B) 2 July 1996 * column 7, line 42 - column 8, line 11 * * claims *	1-8	C09J5/02 B32B31/24
A	US 4 939 009 A (BEAVERS RANDY S ET AL) 3 July 1990 * column 4, line 54-58 * * claims *	1-8	
A	US 4 935 089 A (SCHIRMER HENRY G) 19 June 1990 * claims *	1	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 316 (M-1430), 16 June 1993 & JP 05 031803 A (TONEN CHEM CORP), 9 February 1993, * abstract *	1	
A	US 4 117 193 A (TSUCHIYA MIKIO ET AL) 26 September 1978 * claims *	1	
The present search report has been drawn up for all claims			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			C09J B32B
Place of search		Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE		17 June 1997	Oudot, R
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS			
<p>X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document</p> <p>T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document</p>			

EPO FORM 1503 02.82 (P04C01)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 896 992 A1

(12)

EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
17.02.1999 Bulletin 1999/07

(51) Int. Cl.⁶: **C09J 5/02, B32B 31/00**

(21) Application number: **97202467.3**

(22) Date of filing: **11.08.1997**

(84) Designated Contracting States:
**AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC
NL PT SE**
Designated Extension States:
AL LT LV RO SI

(71) Applicant: **DSM N.V.**
6411 TE Heerlen (NL)

(72) Inventors:
• **Dijkstra, Krijn**
6137 JB Sittard (NL)
• **Magalhaes, Arminda Maria Leite**
6211 BG Maastricht (NL)
• **Avides Moreira, António**
4150 Porto (PT)

(54) Process for adhering two polymer materials using a plasma treatment

(57) The invention relates to a process for obtaining an improved adhesion between two polymer materials, each comprising at least one polymer, optionally the polymer material containing up to 80% by weight of one or more additives, in which process the surface of at least one polymer material is subjected to a plasma treatment using an electrical discharge, characterized in that a) the two materials are subjected to the plasma treatment, b) during the plasma treatment the two materials are in contact with each other and c) an electrical field is passed through the two materials.

A 10-fold increase of the adhesion between the two polymer materials is realized by a plasma treatment in air at atmospheric pressure.

Also, the invention relates to a multilayered object comprising at least two polymer materials with an improved adhesion. The polymer is chosen from the group consisting of polyolefines, polyesters, polyetheresters, polyamides, polyetheramides, polyetherurethanes, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, cellophanes, polystyrenes, polyvinylchlorides, vinylidene chloride polymers, ethylene vinyl acetate copolymers, polyurethanes, polytetrafluorethylene and blends thereof.

EP 0 896 992 A1

Description

[0001] The present invention relates to a process for obtaining an improved adhesion between two polymer materials, each comprising at least one polymer, optionally the polymer material containing up to 80% by weight of one or more additives, in which process a surface of the polymer material is subjected to a plasma treatment using an electrical discharge.

[0002] Such process is known from the Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Supplement Volume, in the chapter on Surface Modification, p. 674 and following, (1989) and the references mentioned therein. The most simple plasma treatment is the corona discharge treatment in air at atmospheric pressure. The corona discharge technique is described in more detail in for instance T.appl. 65(8), 75-78 (1982) and Kunststoffberater 10, 31 (1987) and is in essence a high-frequency electric discharge between two electrodes by which negative charges, i.e. electrons and ions, are transported with very high velocity, due to the imposed high-field strength, to the positive electrode, which in general supports the polymer material of which the surface is to be treated. By treating the polymer surface, it becomes chemically modified. After the treatment of the polymer surface, the treated polymer surface is contacted with a second polymer surface, optionally followed by hot or cold sealing of the resulting multilayered object. The plasma treatment is often applied for polymer materials that cannot be joined directly, i.e. without any intermediate layer acting as a glue to keep the polymer materials together, or show a low adhesion when joined directly using a heat treatment, for instance sealing, such that at least one of the contacting surfaces is to be chemically modified to make adhesion possible or improve the adhesion considerably. Polymer materials that cannot be joined directly or show a low adhesion are for instance materials of different chemical composition. The surface treatment or the improvement of the adhesion may also be accomplished by chemical means, for instance by applying a compatibilizing compound or using a sealant. The known processes, more particularly the process comprising a plasma treatment, are frequently employed for the adhesion of polymer films, sheets or foils to, for example polymer films, sheets, foils or other substrates of different thickness, for example woven and non-woven materials.

[0003] The adhesion of two polymer surfaces is generally improved appreciably by a plasma pretreatment of one of the surfaces before joining the two surfaces. However, the inventors found that in the case of a polyolefine substrate and a polyether block copolymer film, no improvement of the adhesion could be obtained by the conventional corona treatment of the polyolefine surface before contacting it with the surface of a polyether block copolymer material. Contrary to what was expected, even a decrease of the adhesion was observed. Also, the process in which at least one of the surfaces is plasma-treated and subsequently contacted with a second surface, is quite complicated as it comprises at least subsequently steps for plasma treatment of the polymer material, joining two polymer materials together and sealing the resulting multilayered object; also the adhesion obtained by said process is sensible to variations in time between the plasma treatment step, the joining step and the sealing step. Furthermore, said process is prone to surface contamination, thereby worsening the adhesion.

[0004] The object of the present invention is to provide a process for joining two polymer materials, that is less complicated, involves less steps, is more reproducible, is less prone to contamination of the surface and yields multilayer objects with improved adhesion.

[0005] Very surprisingly, the inventors have found that the drawbacks of the known process can be overcome if:

- a) the two polymer materials are subjected to plasma treatment,
- b) during the plasma treatment the two materials are in contact with each other and
- c) the electrical field is passed through the two materials.

[0006] By contact is meant the close physical contact between the surfaces of the two materials, however not excluding the situation where the contact area comprises a gap of microscopical dimensions, for instance 50 micrometer, nor the situation where the contact area comprises microscopical voids.

[0007] The process is especially useful for joining two materials that have a different composition or cannot or only partly be joined using a heat treatment.

[0008] Preferably, one of the polymer materials is a film or a sheet. By film is meant a flat section of material that is extremely thin in comparison to its other dimensions and has a nominal maximum thickness of 250 micrometer. By sheet is meant a flat section of material, equivalent to a film but with a thickness greater than 250 micrometer. Preferably, the sheet has a thickness smaller than 500 micron.

[0009] Preferably, the film or sheet is situated furthest away from the positive electrode, so that the electric discharge passes first through the film before reaching the surface of the adjoining polymer material.

[0010] Another preferred condition is that both materials are contacted under pressure before or during the plasma treatment. As the plasma treatment is preferably performed as a continuous process, this pressure is very practically exerted by at least one cylinder roll. The amount of pressure is not critical and may vary from case to case. The amount of pressure may easily be determined by a skilled person in practice.

[0011] The energy of the electrical field that is applied may vary over a wide range and depends inter alia on the thickness of the materials, frequency of the discharges, and duration of the treatment. The average skilled person can easily determine the optimum conditions from case to case.

[0012] The treatment is preferably limited to such a time and energy density that no pinholes are made in the film.

5 [0013] The treatment is carried out under enhanced, normal or reduced pressure and in the presence of a gas. The gas may be a single gas or a mixture, the constituent gasses chosen from inert gasses, for example He, Ar or Ne, oxidizing gasses, for example O₂, O₃, N₂, NO₂ and air, or reducing gasses, for example H₂. Preferably, air or a gas mixture containing about 20 % O₂ is used. Most preferably, air at normal pressure is used.

10 [0014] An advantage of the process according to the invention is that the mechanical properties of the polymer materials remain intact during the plasma treatment. This allows the manufacture of a multilayered object possessing at least the properties of the individual constituent materials.

[0015] The process according to the invention can easily be adopted to obtain a multilayered object of more than two layers of materials. For example, a number of films, sheets or other substrates can be contacted with each other by subjecting it to the process according to the invention.

15 [0016] Although the process according to the invention has the advantage that the materials constituting the multilayered object do not need to be pretreated, for instance by a corona treatment, the process can easily be applied to such pretreated materials also.

[0017] The present invention also relates to a multilayered object consisting of at least two layers of polymer material, the layers directly contacted with each other. Such multilayered objects are known from Owens, J. Applied Polymer Science, Vol 19, pp. 265-271 (1975), in which is described a multilayered object consisting of two polyolefine (PE) films.

20 [0018] Objects in which at least one of the materials is a film or sheet find use for example as packaging material for food packaging, as sheetings used as barrier film for water vapor or oxygen or as sheetings having the property of being waterrepellant but of being permeable for water vapor. Such sheetings find application in a wide range of fields, for instances surgical and other protective garment, as surface modifiers for laminating to substrates such as polyolefine panels used in making appliances, automobiles, etc., in diapers, sports and rain garment and in the building industry, for instance as roofing material. In these latter applications optimal use of the water vapor permeability can be made if the films, constituting the sheetings are very thin. However, in that case mechanical strength of the single film is too low and use has to be made of an adjoining material that supports the film. Supporting materials are for instance woven and non woven fibrous materials. For instance, in sports wear and rain coats the water repellant and water vapor permeable film is supported by a textile. The material of the textile, for instance polyester, is in most cases good compatible with the material of the film, for instance copolyetherester, and a strong permanent adhesion between the film and supporting material can be obtained by, for instance, a sealing process. One drawback of these sheetings is the insufficient adhesion of the materials that comprise these sheetings.

25 [0019] The object of the present invention is to make available a multilayered object comprising at least two polymer materials with an improved adhesion.

[0020] The inventors have found that such an object with an exceptional high adhesion between the surface of a polymer material and the surface of a second polymer material is obtained such that the multilayered object is obtained with an improved adhesion. In case the two materials have a different composition, the adhesion of the two polymer materials characterized by a maximum peel energy, measured according to ISO 8510-2, of at least 20 J/m₂ and an average peel energy of at least 10 J/m₂. More preferably, the maximum peel energy is at least 30 J/m₂ and the average peel energy is at least 15 J/m₂.

[0021] In case the two polymer materials have the same composition, the adhesion of the two polymer materials is characterized by a maximum peel energy, measured according to ISO 8510-2, of at least 80 J/m₂.

[0022] The polymer materials according to the invention may contain either apolar or polar groups.

45 [0023] The polymer materials may be chosen according to the purpose of the multilayered object to be produced. Preferably, the polymer material is chosen from the group of polyolefines, for example polyethylene and polypropylene, polyesters, for example polybutadiene terephthalate, polyetheresters, for example a polyetherester blockcopolymer comprising polybutyleenterephthalate and polytetrahydrofurane, polyamides, for example PA-6, PA-66 and PA-46, polyetheramides, polyetherurethanes, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, cellophanes, polystyrenes, polyvinylchlorides, vinylidene chloride polymers, ethylene vinyl acetate copolymers, polyurethanes, polytetrafluorethylene and blends thereof. The polymer material may have the shape of a sheeting, for example made by sheet extrusion, but may also be a substrate, for example a woven or non-woven material.

50 [0024] The polymer material according to the invention may contain, if necessary, additives and fillers, for instance colorants, stabilizers, processing aids, flame retardant agents, talc, minerals and/or fibrous reinforcing materials. The proportion of these additives should be chosen so that the polymer forms a continuous phase and the interface between the film and matrix is mainly a polymer-polymer contact. However, in most applications the polymer material will contain only low amounts of additives.

55 [0025] The invention is now illustrated by some examples and comparative experiments. However, the invention is not

limited thereto.

Experimental

Materials

[0026] Films of Arnitel EM400®, a polyetherester blockcopolymer, Shore D hardness of 40 and consisting essentially of polybutyleenterephthalate as hard segments and polytetrahydrofurane as soft segments, supplied by DSM (DSM N.V., The Netherlands), were made by sheet extrusion with a thickness of 12 µm, 25 µm, 50 µm and 100 µm.

[0027] Films of polybutadiene terephthalate (PBT) and polyamide-6 (PA-6) were made by sheet extrusion with a thickness of 30 µm.

[0028] Films of polyethylene (PE) and polypropylene (PP)(standard homopolymer film grade) were made by sheet extrusion with a thickness of 50 µm (PE) and 25 µm (PP).

[0029] Before the corona treatment all films were dried for 2 hours at 80°C.

Corona treatment

[0030] The corona treatment was performed with a Softal generator type 3030 (maximum output voltage: 13 kV, output frequency: 16-30 kHz) in a standard configuration. The thickness of the film and the speed of the treated film or multilayered object were systematically varied. The input voltage (220 V) remained constant during the experiments on the maximal setting of the corona device.

[0031] The corona treatment was performed in two different ways. In a first method, according to the state of the art, a PP film was corona treated and subsequently cured on an Arnitel film under different conditions. As a reference also untreated PP film was cured on an Arnitel film under similar conditions.

[0032] By the process according to the invention, a multilayered object, consisting of two films was corona treated in such a way that the corona was on film with the highest thickness. With this multilayered object no subsequent sealing was performed after the corona treatment. Before the treatment the two films were pressed together by the weight of a cylinder roll.

Sealing experiments (for PP/Arnitel only)

[0033] Sealing of the PP/Arnitel objects was done on a HSG/ETK hot seal apparatus, supplied by Otto Brugger. The temperature of the two sealing plates was set at 200 °C for the Arnitel side and 100 °C at the PP side. The sealing pressure was kept constant at 0.8 MPa. The sealing time was varied between 10 and 99s. Also the time-gap between the corona treatment and the sealing experiments was varied.

Adhesion measurements

[0034] The test chosen to determine the strength of adhesion between the two polymer materials was the 180°C Peel Test according to ISO 8510-2. The test was performed in a tensile machine ZWICK 1445 with a speed of 25 mm/min and a load cell of 5N. The values of the peel test recorded are averaged over three samples. The dimensions of the sheetings were : 100 x 20 mm (length x width) and 125, 75, 50, 37 µm of thickness.

Results

[0035] In the Table 1 the strength of adhesion of multilayered objects of PP/Arnitel is represented. It can be seen that by corona treating the PP the strength of adhesion of PP/Arnitel even decreases, compared to the reference value. Variations in the corona and sealing conditions do not essentially change the strength of adhesion.

[0036] However, when a multilayered object of PP/Arnitel is corona treated, surprisingly a dramatic (a factor 10) increase in the strength of adhesion is obtained. To our knowledge this effect was never reported before. This increase in the strength of adhesion of PP/Arnitel multilayered objects by the method according to our invention is only slightly dependent on the thickness of the film (see Table 2). For the thinnest films tested here, the strength of adhesion exceeds the yield strength of the polymer material, thus giving cohesive failure instead of interfacial failure.

[0037] In Table 3, an excellent strength of adhesion, as compared to the strength of adhesion of the reference sheeting (13.3 J/m²) is demonstrated for different polymer objects. In the PE/PE multilayered object the value obtained with the process according to the invention, is even far superior to the value found in literature (77.8 J/m²), obtained by a corona pretreatment of the polymer films before joining the films together using a heat treatment (see : Owens, J. Applied Polymer Science, Vol 19, pp. 265-271 (1975)).

TABLE 1

Exp.	time gap [s]	film speed [mm/min]	sealing time [s]	Arnitel thickness [μm]	$G_{c/\text{max}}$ [J/m ²]	δ_{n-1}	$G_{c/\text{av}}$ J/m ²	δ_{n-1}
ref.	-	-	-	100	13.3	1.4	7.1	0.2
1	10	320	99	100	9.3	2.3	4.1	1.0
2	60	320	99	100	6.6	2.8	2.3	1.1
3	900	320	99	100	7.3	1.7	2.9	0.9
1	10	320	99	100	9.3	2.3	4.1	1.0
4	10	960	99	100	18.0	12.1	4.2	2.5
5	10	1600	99	100	13.9	5.2	2.8	0.5
6	10	320	1	100	5.1	0.2	2.7	0.8
7	10	320	10	100	5.0	0.1	3.1	0.2
8	10	320	30	100	9.8	2.6	4.1	0.6
9	10	320	60	100	13.8	12.6	4.0	2.1
1	10	320	99	100	9.3	2.3	4.1	1.0

Different conditions of direct corona treatment of PP and subsequent sealing on Arnitel, combined with results from peel test.: $G_{c/\text{max}}$ maximum peel energy during peel test, $G_{c/\text{av}}$ average peel energy during peel test. δ_{n-1} is the standard deviation of the peel energy.

Time gap is the time between the application of the corona treatment and the sealing step.

TABLE 2

Exp.	Arnitel thickness [μm]	film speed [mm/min]	$G_{c/\text{max}}$ [J/m ²]	δ_{n-1}	$G_{c/\text{av}}$ [J/m ²]	δ_{n-1}
ref.	100	—	13.3	1,4	7,1	0,2
10	12	320	*	*	*	*
11	25	320	76.4	35.0	55.2	36.1
12	50	320	81.7	56.6	—	—
13	100	320	121.7	81.4	19.8	14.4
13	100	320	121.7	81.4	19.8	14.4
14	100	960	53.4	17.8	18.9	7.9
15	100	1600	24.3	10.5	9.8	5.3
16	100	3200	11.5	3.8	5.8	0.4

Effect of the Arnitel thickness and film speed on the peel strength of a sandwich of PP/Arnitel corona treated. $G_{c/\text{max}}$ maximum peel energy during peel test, $G_{c/\text{av}}$ average peel energy during peel test. δ_{n-1} is the standard deviation of the peel energy.

* Cohesive failure in the Arnitel layer instead of interfacial failure.

TABLE 3

	PP	PE	Arnitel	PA-6	PBT	PE woven
PP	39					
PE	53	223				
Arnitel	122	377	>300(*)			
PA-6	156	>300(*)	>300(*)	n.d.		
PBT	45	203	>300(*)	n.d.	n.d.	
PE woven	n.d.	n.d.	282	n.d.	n.d.	n.d.

Maximum peel energy ($G_{c/max}$, in J/m²) during peel test of a sheeting of two polymer films of different or equal composition. Film speed : 380 mm/min.

(*) Cohesive failure in the film instead of interfacial failure ; maximum peel energy estimated on at least 300 J/m².

n.a. : not determined

Claims

1. Process for obtaining an improved adhesion between two polymer materials, each comprising at least one polymer, optionally the polymer material containing up to 80% by weight of one or more additives, in which process the surface of at least one polymer material is subjected to a plasma treatment using an electrical discharge, characterized in that a) the two materials are subjected to the plasma treatment, b) during the plasma treatment the two materials are in contact with each other and c) an electrical field is passed through the two materials.
2. Process according to claim 1 wherein one of the polymer materials is a film or a sheet.
3. Process according to claim 2 wherein during the plasma treatment the film is situated furthest away from the positive electrode.
4. Process according to any one of the claims 1 and 3 wherein the two materials are contacted under pressure during the plasma treatment.
5. Process according to claim 4 wherein the pressure is exerted by at least one cylinder roll.
6. Multilayered object comprising at least two layers of a different polymer material, the layers directly contacted with each other, characterized in that the adhesion of the two materials is characterized by a maximum peel energy,

measured according to ISO 8510-2, of at least 20 J/m² and an average peel energy of at least 10 J/m².

7. Multilayered object according to claim 6 wherein the maximum peel energy is at least 30 J/m² and the average peel energy at least 15 J/m².

5

8. Multilayered object comprising at least two layers of the same polymer material, the layers directly contacted with each other, characterized in that the adhesion of the two materials is characterized by a maximum peel energy, measured according to ISO 8510-2, of at least 80 J/m².

10

9. Multilayered object according to any one of the claims 6-8 wherein the polymer is chosen from the group consisting of polyolefines, polyesters, polyetheresters, polyamides, polyetheramides, polyetherurethanes, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers, cellophanes, polystyrenes, polyvinylchlorides, vinylidene chloride polymers, ethylene vinyl acetate copolymers, polyurethanes, polytetrafluorethylene and blends thereof.

15

20

25

30

35

40

45

50

55



European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 97 20 2467

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.CI.6)
X	US 4 415 394 A (CHOLMAR SIDNEY) * the whole document *	1-5,9	C09J5/02 B32B31/00
X	US 4 096 013 A (LUTZMANN H HARALD ET AL) * the whole document *	1-9	
A	US 4 365 716 A (WATT WILLIAM E R) * figure 1 * * claims *	1-9	
A	US 5 532 053 A (MUELLER WALTER B) * column 7, line 42 - column 8, line 11 * * claims *	1-9	
A	US 4 939 009 A (BEAVERS RANDY S ET AL) * column 4, line 54-58 * * claims *	1-9	
A	US 4 935 089 A (SCHIRMER HENRY G) * claims *	1-9	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 017, no. 316 (M-1430), 16 June 1993 & JP 05 031803 A (TONEN CHEM CORP), 9 February 1993, * abstract *	1	TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.CI.6)
A	US 4 117 193 A (TSUCHIYA MIKIO ET AL) * claims *	1-9	C09J B32B
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 7 January 1998	Examiner Oudot, R
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure P : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

PAT-NO: DE004005498A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 4005498 A1

TITLE: Spliced cable joint cover

PUBN-DATE: August 22, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

DEKOCK, NOCOLAAS J

ZA

JACOBSEN, ZANE C

ZA

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

MINNESOTA MINING & MFG

US

APPL-NO: DE04005498

APPL-DATE: February 21, 1990

PRIORITY-DATA: ZA08901900A (March 13, 1989)

INT-CL (IPC): H02G001/14;H02G015/18

EUR-CL (EPC): H02G015/18 ; H02G015/196,H02G015/18

ABSTRACT:

CHG DATE=19990617 STATUS=O>The cables (12,14) are joined at the splice (16) which is filled with a rubber-based putty (22). A rubber-based mastic layer (24) covers the splice and adjacent end sections of the cables. A layer of polyethylene net (26) and covering rubber sleeve (28) extend over the mastic layer. A core, which supports the sleeve in a pre-stretched form, is formed by a coiled flexible plastics strip, which is withdrawn to leave the sleeve in place. The sleeve contracts onto the polyethylene net and adheres to the mastic through the perforations.



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 40 05 498 A 1

⑤① Int. Cl.⁵:
H 02 G 1/14
H 02 G 15/18

②① Akt nzeich n: P 40 05 498.5
②② Anmeldetag: 21. 2. 90
②③ Offenlegungstag: 22. 8. 91

DE 40 05 498 A 1

⑦① Anmelder:
Minnesota Mining & Mfg. Co., Saint Paul, Minn., US

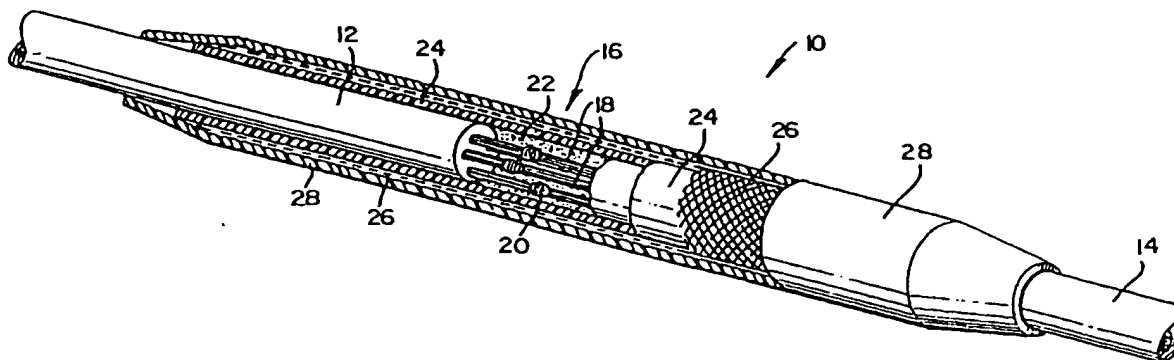
⑦④ Vertreter:
Ruschke, H., Dipl.-Ing., 8000 München; Ruschke, O.,
Dipl.-Ing., 1000 Berlin; Rotter, U., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦② Erfinder:
DeKock, Nicolaas J.; Jacobsen, Zane C.,
Elandsfontein, Transvaal, ZA

⑤④ Verfahren und Materialsatz zum Abdecken gespleißter Kabelverbindungen

⑤⑦ Ein Materialsatz zum Abdecken eines gespleißten Kabels enthält eine Rolle 36 Mastix 24, eine Rolle 40 eines perforierten Materials 26 sowie eine vorausgeweitete elastische Hülse 28 auf einem entfernbaren Kern 30, wobei man die Hülse auf ein Kabel 12 aufschiebt, die Kabel 12, 14 durch Spleißen miteinander verbindet, den Spleißbereich 16 mit

Mastix abdeckt, das perforierte Material auf den Mastix aufwickelt, die Hülse und den Kern auf den Spleißbereich 16 schiebt und den Kern 30 entfernt, damit die Hülse auf das perforierte Material aufschumpft und am Mastix haftet (Fig. 1).



DE 40 05 498 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft die Abdeckung von Kabel-Spleißverbindungen. Insbesondere betrifft sie ein Verfahren zum Abdecken eines gespleißten Kabels und einen Materialsatz zum Abdecken eines gespleißten Kabels.

Man hat gespleißte Kabel bisher mit aufschumpfbaren Hüllen aus Elastomerwerkstoffen der in der US-PS 35 15 798 beschriebenen Art abgedeckt, die zunächst im aufgeweiteten Zustand auf einem abziehbaren Dorn angeordnet wurden. Beim Herausziehen des Kerns schrumpfte die Hülle infolge ihrer Elastizität auf die gespleißten Kabel auf, die im Spleißbereich bspw. mit einer Grundierung, einer wasserdichten Beschichtung oder einer Umwicklung aus Klebeband abgedeckt waren.

Die Erfindung schafft ein Verfahren zum Abdecken eines gespleißten Kabels mit einer Vielzahl von in einem Spleißbereich miteinander verbundenen Adern, bei dem man den Spleißbereich mit einer Mastixschicht abdeckt, die Mastixschicht mit einem perforierten Material abdeckt, eine Anordnung aus einer vorgestreckten Gummihülse und einem Kern auf das perforierte Material aufschiebt und den Kern abzieht, so daß die Hülle auf das perforierte Material aufschumpft und durch die Perforation hindurch mit dem Mastix verklebt.

Der Mastix und das perforierte Material können in Streifenform angeliefert werden; der Mastix und das perforierte Material werden dann um den Spleißbereich gewickelt. Zweckmäßigerweise kann man den Mastix und das Material in Rollenform liefern, wobei eine Papierschicht verhindert, daß die Windungen der Rolle aneinanderhaften. Obgleich sowohl der Mastix als auch das perforierte Material um den Spleißbereich gewickelt werden, kann der Mastix auf Stoß gewickelt werden, während man das perforierte Material vorzugsweise mit überlappenden Windungen wickelt.

Das perforierte Material kann ein netzartiges Material sein und aus einem geeigneten Kunststoff bestehen.

Die Erfindung umfaßt auch einen Materialsatz zum Abdecken eines gespleißten Kabels mit einer Rolle Mastixband, einer Rolle eines perforierten Bandmaterials und einer aufgeweiteten Gummihülse auf einem entfernbaren Kern.

Es ist für den Fachmann einzusehen, daß auch andere beim Kabelspleißen eingesetzte Techniken verwendet werden können. So kann man nach dem Verbinden der Adern und vor dem Auftragen des Mastix den Spleißbereich mit einem geeigneten Kitt ausfüllen.

Die Erfindung wird nun an einem Ausführungsbeispiel unter Bezug auf die Zeichnung ausführlich beschrieben.

Fig. 1 zeigt schaubildlich eine teilweise aufgeschnittene Darstellung einer Kabelverbindung, die nach dem Verfahren und unter Verwendung eines Materialsatzes nach der vorliegenden Erfindung abgedeckt worden ist;

Fig. 2 bis 5 zeigen die aufeinanderfolgenden Schritte beim Abdecken der Verbindung; und

Fig. 6 zeigt einen erfindungsgemäßen Materialsatz.

In den Fig. 1 und 2 bezeichnet das Bezugszeichen 10 eine abgedeckte Verbindungsstelle in einem Kabel. Zwei Kabelabschnitte sind in einem Spleißbereich miteinander verbunden. Das Kabel weist isolierte Adern 18 auf, die wie bei 20 miteinander verbunden sind. Der

Spleißbereich 16 zwischen den Enden der Kabelabschnitte 12, 14 ist mit einem geeigneten Kitt 22 auf Gummibasis ausgefüllt.

Der Spleißbereich 16 und die an ihn angrenzenden Teile der Kabelabschnitte 12, 14 sind mit einer Schicht 24 aus Mastix abgedeckt. Dieser Mastix auf Gummibasis ist von der Fa. Diversified Polymer Products (Pty) Ltd., Süd-Afrika, erhältlich. Die Mastixschicht 24 ihrerseits ist mit einer Schicht eines perforierten Materials wie bspw. Polyethylen-Netz 26 und dieses wiederum mit einer Gummihülse 28 abgedeckt.

Die Fig. 6 zeigt einen Materialsatz zum Abdecken eines Kabels generell mit dem Bezugszeichen 30 bezeichnet. Der Materialsatz enthält die Gummihülse 28 in voraufgeweiteter Form, die ein Kern 30 in ihrem Aufweitzustand hält. Der Kern, der entferntbar ist, ist aus einem biegsamen Kunststoffstreifen 32 gebildet, der zu einer Spule aufgewickelt ist, deren Windungen trennbar aneinander befestigt sind. Ein Ende des Streifens 32 verläuft von einem Ende, wo es die erste Windung bildet, durch das Kerninnere zum anderen Ende und aus diesem hinaus. Durch Ziehen am freien Ende 34 kann man die Spule 30 abwickeln, so daß die Hülse 28 sich kontrahiert. Der Materialsatz 30 enthält weiterhin eine Rolle 36 Mastix mit einer zweckmäßig beschichteten Papierlage 38, die zwischen den aufeinanderliegenden Windungen des Mastix 24 verläuft und sie daran hindert, aneinanderzuhaften. Schließlich enthält der Materialsatz 30 eine Rolle 40 des Polyethylen-Netzes 26.

Die Fig. 2 bis 5 zeigen, wie die Verbindungsstelle abgedeckt wird. Wie zunächst die Fig. 2 zeigt, werden die Hülse 28 und der Kern 30 auf einen (12) der Kabelabschnitte aufgeschoben, wobei das freie Ende 34 aus einem der Enden — in diesem Fall dem verbindungseitigen Ende — vorsteht. Die Adern 18 werden miteinander verbunden und der Spleißbereich mit Kitt 22 ausgefüllt.

Wie die Fig. 3 zeigt, wird der Mastix 24 aufgetragen, indem man die Rolle 36 abwickelt und dabei den Papierstreifen 38 vom Mastix 24 abzieht und letzteren auf die Kabelabschnitte und den Spleißbereich 16 aufwickelt. Der Mastix 24 wird mit den Kanten auf Stoß gewickelt, so daß sich eine glatte Oberfläche ergibt.

Nach dem Auftragen des Mastix 24 wird das Netz 26 auf den Mastix 24 aufgewickelt, indem man die Rolle 40 abwickelt. Wie ersichtlich, wickelt man das Netz 26 mit überlappenden Kanten auf. Das Netz 26 wird von dem der Hülse 28 abgewandten Ende des Mastix her aufgewickelt, so daß die freie Kante des Netzstreifens 26 vom Kern 30 hinweg und in die gleiche Richtung weist, in der das Kernband 32 abgezogen wird, damit das Kernband 32 sich möglichst nicht am Netz 26 verhakt.

Schließlich zeigt die Fig. 5, wie der Kern 30 mit aufgesetzter Hülse 28 auf das Netz 36 geschoben und das Kernband 32 in Richtung des Pfeils 42 herausgezogen wird, so daß sich der Kern abwickelt und die Hülse 28 stramm auf der Netzschicht 26 kontrahiert. Da die Netzschicht 26 perforiert ist, drückt die Hülse 28 den Mastix 24 durch die Netzöffnungen, so daß er an der Hülse 28 haftet.

Mittels der Erfindung erhält man eine weit festere Abdeckung der Verbindung, die gegen Abrieb, Ziehen und Reißen widerstandsfähig und auch dann wasserdicht ist, wenn die Hülse geringfügig reißt.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Abdecken eines gespleißten Kabels mit einer Vielzahl von in einem Spleißbereich

miteinander verbundenen Adern, bei dem man den Spleißbereich mit einer Abdeckschicht versieht,

eine voraufgeweitete Gummihülse mit einer Kernanordnung auf die Abdeckschicht schiebt und den Kern entfernt, so daß die Hülse sich auf die Abdeckschicht und die Kabelenden zusammenzieht, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Abdeckschicht um eine Schicht eines Mastix-Werkstoffs handelt, man die Schicht des Mastix-Werkstoffs mit einem perforierten Material bedeckt und die Hülse durch dessen Öffnungen hindurch am Mastix haftet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Mastix in Streifenform vorliegt und man den Spleißbereich abdeckt, indem man den Mastix um den Spleißbereich herumwickelt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Mastix in Rollenform vorsieht.

4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Mastix mit einer abziehbaren Auflage versehen ist.

5. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das perforierte Material netzartig ist.

6. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das perforierte Material in Streifenform vorgesehen wird und man den Mastix abdeckt, indem man das perforierte Material um den Spleißbereich herumwickelt.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das perforierte Material überlappend aufwickelt.

8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das perforierte Material von einer Rolle abwickelt.

9. Verfahren nach einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man auch die an den Spleißbereich angrenzenden Kabelteile mit dem Mastix und dem perforierten Material abdeckt.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man den Spleißbereich vor dem Abdecken mit dem Mastix mit einem geeigneten Kitt ausfüllt.

11. Materialsatz zum Abdecken eines gespleißten Kabels mit einer Rolle Bandmaterial und einer voraufgeweiteten Gummihülse auf einem entfernbaren Kern, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Bandmaterial um einen Streifen auf Mastix handelt und der Materialsatz weiterhin eine Rolle perforiertes Streifenmaterial zum Abdecken des Mastix enthält.

12. Materialsatz nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Rolle Mastix-Werkstoff einen Abschnitt beschichteten Materials aufweist, das verhindert, daß die aneinandergrenzenden Windungen des Mastix in der Rolle aneinanderhaften.

13. Materialsatz nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß das perforierte Streifenmaterial ein netzartiges Material ist.

14. Materialsatz nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das netzartige Material aus Polyethylen gebildet ist.

15. Materialsatz nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das perforierte Streifenmaterial

aus Polyethylen gebildet ist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

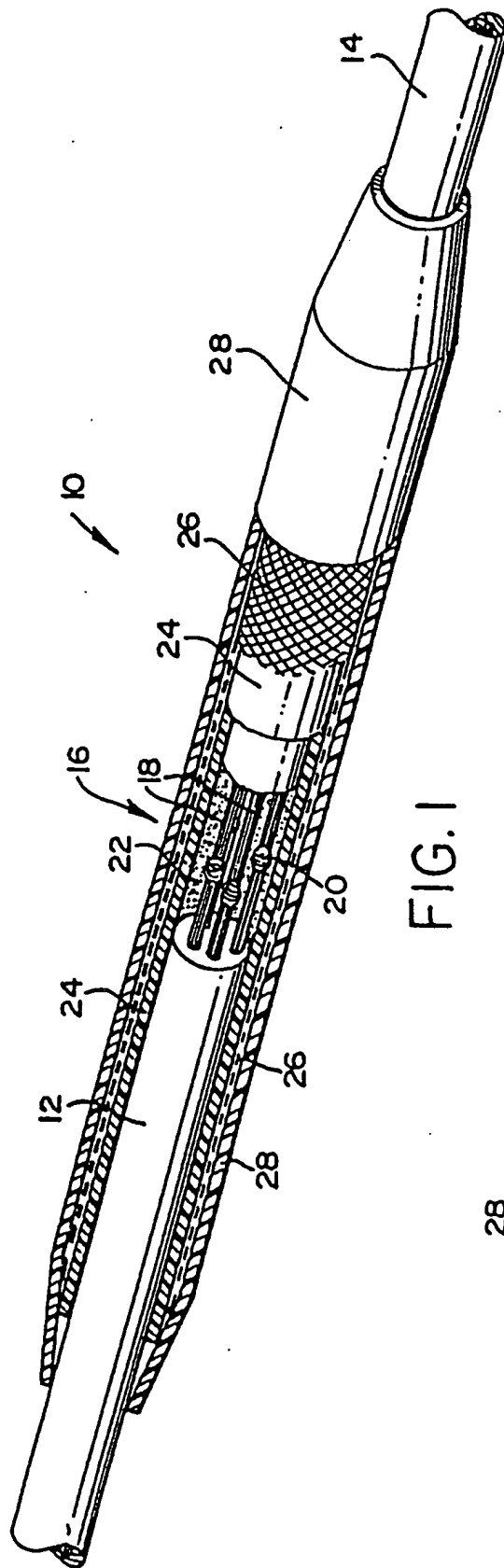


FIG. 1

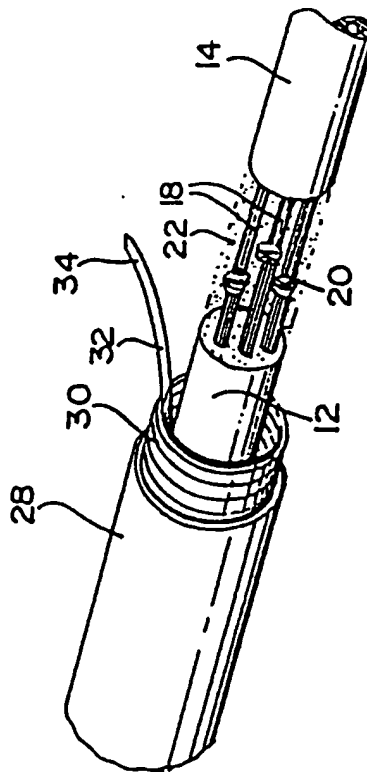


FIG. 2

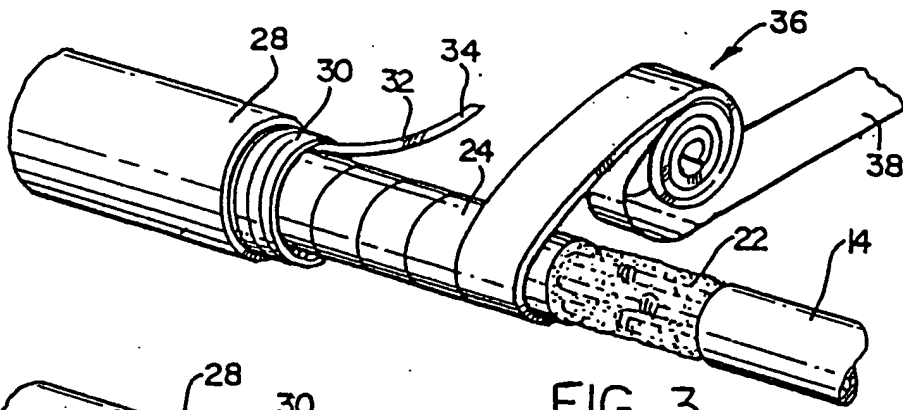


FIG. 3

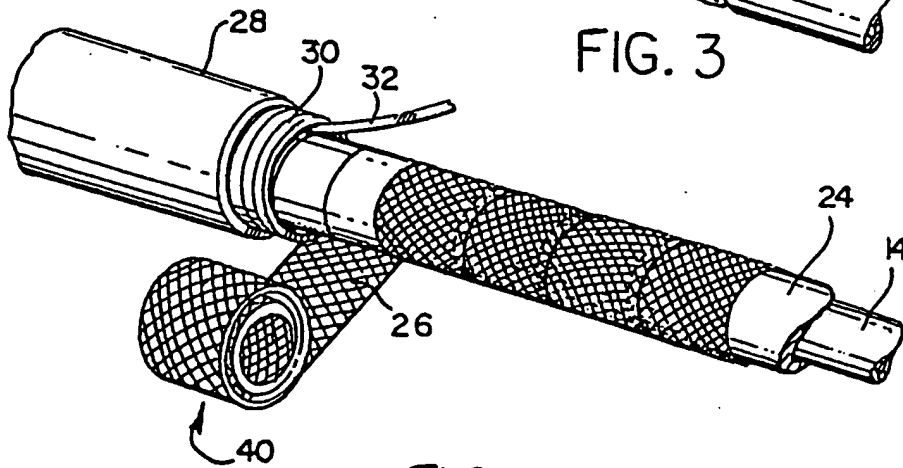


FIG. 4

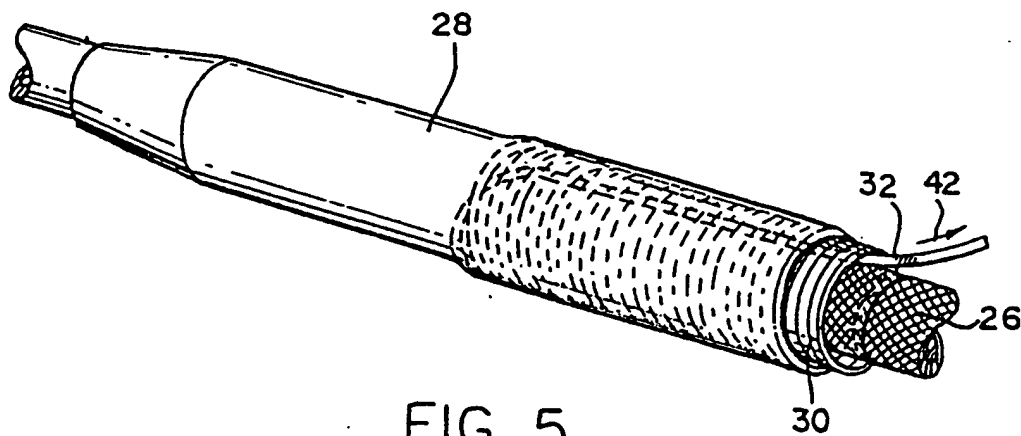


FIG. 5

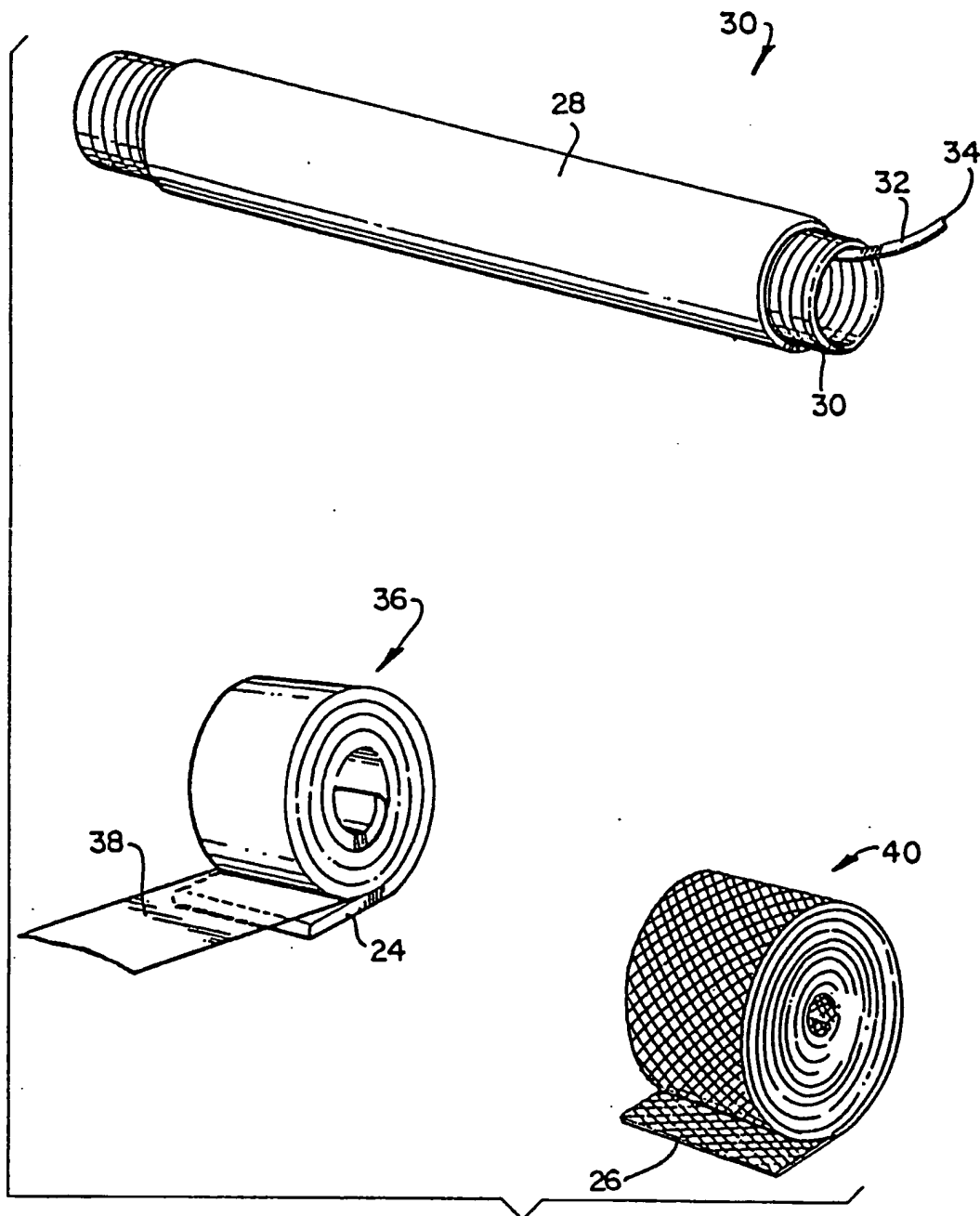


FIG. 6

DERWENT-ACC-NO: 1983-46953K
DERWENT-WEEK: 198320
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Melt adhesive compsn. pref. of two polyester
elastomers - with
different m.pt. and carbon black

INVENTOR: MASLER, G; WILBROW, G

PATENT-ASSIGNEE: ITW ATECO GMBH[ILLT]

PRIORITY-DATA: 1981DE-3142850 (October 29, 1981)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES	MAIN-IPC	
DE 3142850 A	May 11, 1983	N/A
010	N/A	
DE 3142850 C	October 18, 1990	N/A
000	N/A	

INT-CL (IPC): C08J005/00; C09J003/16 ; C09J005/06 ;
C09J007/02 ;
C09J121/00 ; C09J167/00 ; C09K003/10

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3142850A

BASIC-ABSTRACT: Melt adhesive plastics compsn. comprises

(a) 5-10 wt.%

thermoplastic elastomer (I) stable up to 240 deg.C; (b)
65-80 wt.%

thermoplastic elastomer (II) stable up to 160 deg.C and (c)
15-30 wt.% carbon

black. Pref. the elastomers are polyesters.

The formulation of the compsn. depends on the intended
temp. of use, e.g. for

higher temp. applications the proportions of (II) and
carbon are increased.

The carbon can be any pigment or filler grade of material.

The compsn. is used to plug holes, e.g. paint out-flow
holes in car bodies.

When heated (e.g. during the lacquer storing stage)
component (II) melts,

providing good adhesion between the plug and the workpiece.

Component (I) does
not melt so the shape of the plug is maintained.

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3142850C

EQUIVALENT-ABSTRACTS: Melt adhesive plastics compsn.

comprises (a) 5-10 wt.%

thermoplastic elastomer (I) stable up to 240 deg.C; (b)
65-80 wt.%

thermoplastic elastomer (II) stable up to 160 deg.C and (c)
15-30 wt.% carbon

black. Pref. the elastomers are polyesters.

The formulation of the compsn. depends on the intended
temp. of use, e.g. for

higher temp. applications the proportions of (II) and
carbon are increased.

The carbon can be any pigment or filler grade of material.

The compsn. is used to plug holes, e.g. paint out-flow
holes in car bodies.

When heated (e.g. during the lacquer storing stage)
component (II) melts,

providing good adhesion between the plug and the workpiece.

Component (I) does
not melt so the shape of the plug is maintained. (10pp)

TITLE-TERMS:

MELT ADHESIVE COMPOSITION PREFER TWO POLYESTER ELASTOMER
CARBON BLACK

ADDL-INDEXING-TERMS:

POLYESTER

DERWENT-CLASS: A23 A81 G03

CPI-CODES: A05-E01A; A07-A03; A08-R03; A12-A05; A12-A05E;
G03-B02C; G03-B02E3;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0009 0010 0218 0231 1291 2210 2217 2321 2488
3252 2667 2684 3300

2829

Multipunch Codes: 013 032 04- 040 143 144 305 307 308 310
36& 364 365 42& 446

54& 57& 582 597 600 604 608 609 672

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1983-045551

PTO 2002-88

Federal Republic of Germany
Document No. DE 31 42 850 A1

MELT ADHESIVE OBJECT
[Schmelzverklebender Gegenstand]

Gerhard Masler et al

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
Washington, D.C. October 2002

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Federal Republic of Germany
Document No. : DE 31 42 850 A1
Document Type : Document laid open (first
publication without search report)
Language : German
Inventor : Gerhard Masler and Guenther Wibrow
Applicant : ITW-ATECO Ltd., Norderstedt,
Federal Republic of Germany
IPC : C09K 3/10, C09J 7/02, C09J 3/16
Application Date : October 29, 1981
Publication Date : May 11, 1983
Foreign Language Title : Schmelzverklebender Gegenstand
English Title : **MELT ADHESIVE OBJECT**

Melt Adhesive Object

Melt adhesive object of plastic, characterized by a mixture of

- a) 5-10 percent by weight of thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 240°C,
- b) 65-80 percent by weight of thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 160°C, and
- c) 15-30 percent by weight of soot. (31 42 850)

/2

Claims:

1. A melt adhesive object of plastic, characterized by a mixture of
 - a) 5-10 percent by weight of thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 240°C,
 - b) 65-80 percent by weight of thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 160°C, and
 - c) 15-30 percent by weight of soot.
2. The object according to claim 1, characterized in that polyester elastomer is used.

/3

30 656-19

PATENT ATTORNEYS

SUBMITTED

GRAD. ENG. NEGENDANK (-1976)

HAUCK, SCHMITZ, GRAALFS, WEHNERT, DOERING

¹ Numbers in the margin indicate pagination in the foreign text.

HAMBURG - MUNICH - DUESSELDORF

3142850

PATENT ATTORNEYS - NEUER WALL 41 - 8000 HAMBURG 86

Grad. Eng. W. SCHMITZ - Grad. Eng. H. GRAALFS

Neuer Wall 41 - 2000 Hamburg 86

Phone + Facsimile (040) 36 67 85

Telex 0211769 Inpat d

Grad. Eng. H. HAUCK - Grad. Eng. W. WEHNERT

Mozart Street 23 - 8000 Munich 2

Phone + Facsimile (089) 53 92 36

Telex 08216553 pamu d

Dr. Eng. W. DOERING

E.-Willhelm-Ring 41 - 4000 Duesseldorf 11

Phone (02 11) 57 50 27

ITW-ATECO Ltd.

Stormarn Street 43-49

2000 Norderstedt 1

PLEASE REPLY TO:

HAMBURG, December 7, 1981

Melt Adhesive Object

The invention concerns a melt adhesive object of plastic.

A more or less frequent problem is to hermetically close molded openings in car body construction, for example, to prevent corrosion by penetration of moisture.

This is the case, for example, in paint flow holes in car bodies of motor vehicles. Known hole plugs utilize elastomer material to obtain a mechanical force fit of the hole plug as well as also a seal. Since the

/4

holes to be closed often have large tolerances, the leak-proof closure depends under certain conditions from the accuracy of the measurement of the hole in the workpiece. It has also become known to utilize hole plugs in connection with melt adhesives (DE-OS 21 44 359). Finally, it has also become known to produce

hole plugs of melt adhesive in their entirety, which after heating are fixed sealingly and adhesively in the area of the hole edge (DE-OS 23 14 021). The bonding of hole plugs of plastic with the aid of a melt adhesive is relatively expensive due to the application process. On invisible workpiece holes, it is also extremely difficult to control if a seal has been achieved by adhesion, which is effective over the entirety of the hole. Hole plugs consisting only of melt adhesive must be made form-stable via suitable inserts of plastic or metal. There exists also the danger that, if there is an excessive melting, a sufficient force fit will not longer be achieved in the workpiece hole, since the melt adhesive has dripped off, and at the same time the kiln is considerably contaminated.

This object can be attained with a mixture of

- a) 5-10 percent by weight of thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 240°C,
- b) 65-80 percent by weight of thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 160°C, and
- c) 15-30 percent by weight of soot.

/5

The thermoplastic elastomer having a heat resistance up to 160°C takes over the function of a melt adhesive and makes sure that there is a sufficient bonding with a carrier workpiece, when sufficient heat is applied. This is the case, for example, in a plug for paint flow holes in car body construction. The temperatures used for drying the paint lie within an order of

magnitude wherein the less heat-resistant elastomer is softened or molten and bonds with the workpiece. The heat-resistant elastomer remains still form-stable and receives the form of the plug.

It is understood that the correspondingly applied temperatures can be different. For the adaptation thereof, the mixing ratio of the mentioned three components is correspondingly modified. With higher temperatures is used a greater proportion of thermoplastic elastomer with a higher heat resistance as well as also of soot. At low temperatures, the proportion of these two components is reduced in favor of the third component. As thermoplastic elastomer is preferably used a polyester elastomer according to another embodiment of the invention.

The mixture according to the invention is not a physical mixture, but a mechanical mixture, that is, areas of one thermoplastic elastomer alternate with areas of the other elastomer.

/6

As soot can be used any pigment or filler, as is generally known in the technology. As examples are cited the soot types RT (semi reinforcing furnace), ISAF (intermediate abrasion furnace), or SAF (super abrasion furnace).

An exemplary embodiment of the invention is described in the following with reference to the drawings.

Fig. 1 shows a section through a hole plug for paint flow holes, which has been produced with a mixture in accordance with the invention.

Fig. 2 shows an enlargement of a section of the hole plug according to Fig. 1 after insertion into the hole.

Before going into a more detailed description of the figures shown in the drawings it should be established that each of the described and shown features is of essential importance for the invention per se or in connection with features of the claims.

17

In the figures is shown a plate-shaped hole plug 10 of elastomer plastic material. The hole plug 10 is circular in shape and has a flat bottom section 11, a first collar section 12 running at an angle, a second collar section 13 running at an acute angle with respect to the first, as well as a domed flange 14, which has a circular cross section. The collar sections 12, 13 form an annular groove 15, which has a V-shaped cross section. The upper side of the bottom section 11 lies at the height of the upper side of the flange 14.

From the outer side of the collar section 13 is configured a slanted shoulder 16, which interlocks underneath with the lower edge of a hole of a workpiece plate 17, while the free edge 18 of the flange 14 comes to lie on the upper side of the workpiece plate 17. For a better insertion into the workpiece hole, the outer collar section 13 is slanted as a ramp, as indicated with numeral 19. When inserting into the workpiece hole, the outer collar section 13 as well as the collar section 12 is deformed radially inwardly. The collar formed by the sections 12 and 13 represents therefore a spring, which acts in radial direction.

The material of the hole plug 10 is composed of the following mixture:

A thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 240°C in a proportion of 5 to 10 percent by weight.

A thermoplastic elastomer with a heat resistance up to 160°C and in a proportion of 65-80 percent by weight.

Finally, 15-30 percent by weight of soot.

A practical exemplary embodiment contains the following values:

10 percent by weight of high-melting polyester elastomer,

69 percent by weight of low-melting polyester elastomer,

21 percent by weight of SAT soot.

/9

The thermoplastic elastomer is preferably a polyester elastomer.

The soot is preferably selected from among the suitable types.

The hole plug 10 is first mechanically placed into the workpiece hole, as shown in Fig. 2. With a sufficient heating, for example during a paint baking process, the less heat-resistant component of the thermoplastic elastomers melts, so that it comes to a bonding in the area of contact between the workpiece plate 17 and the hole plug 10. This is the case at the end 18 of the flange 14 and on the outer side of the collar section 13.

Number: 31 42 850

Int. Cl.³: C09K 3/10

Application Date: October 29, 1981

Publication Date: May 11, 1983

[EDITOR'S NOTE: BAD ORIGINAL; SOME NUMBERS CLARIFIED IN BRACKETS]

Vorteilhaftigkeit:

- 9 -

Fig. 1

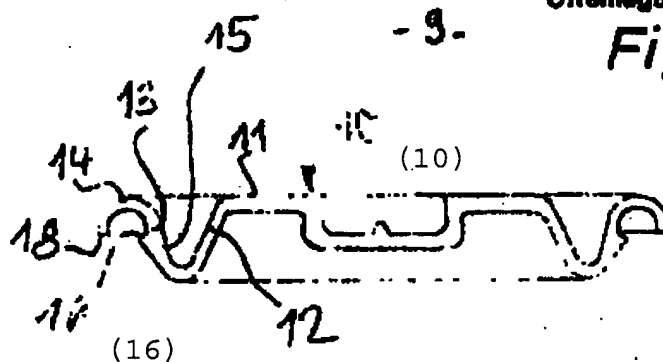


Fig. 2

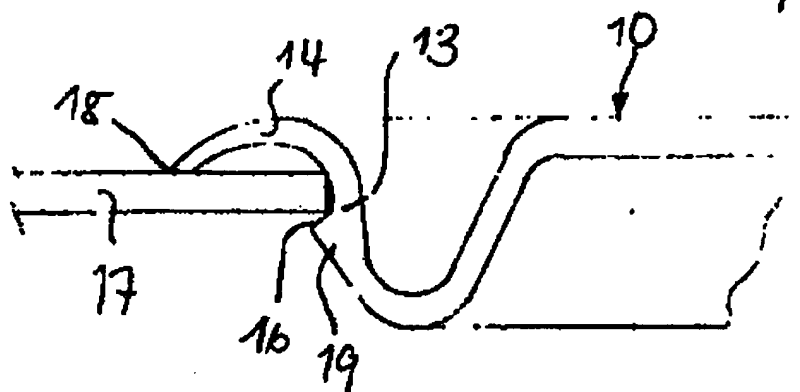
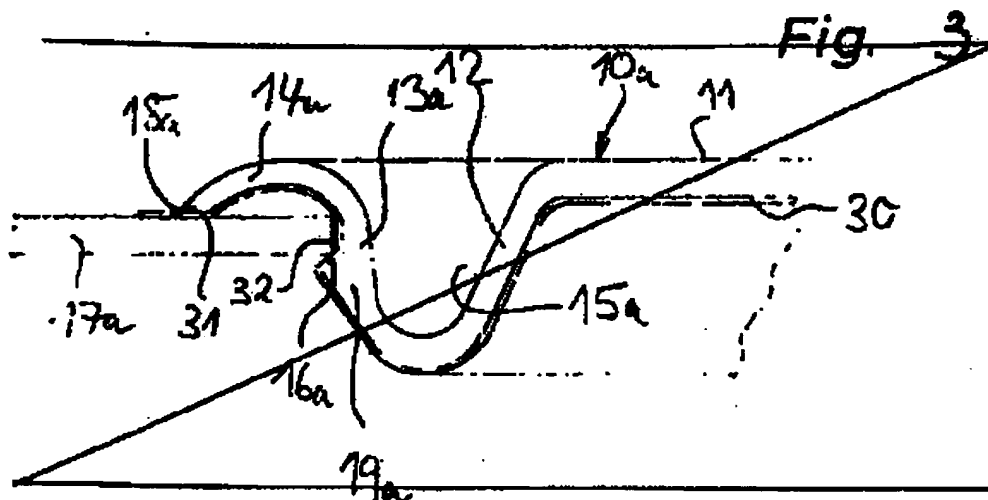


Fig. 3



⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Pat ntschrift
⑪ DE 3142850 C2

⑰ Aktenzeichen: P 31 42 850.9-43
⑱ Anmeldetag: 29. 10. 81
⑬ Offenlegungstag: 11. 5. 83
⑭ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 10. 90

⑤ Int. Cl. 5:
C09K 3/10
C 09 J 5/06
C 09 J 121/00
C 09 J 167/00
C 08 J 5/00

DE 3142850 C2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑰ Patentinhaber:
ITW-Ateco GmbH, 2000 Norderstedt, DE

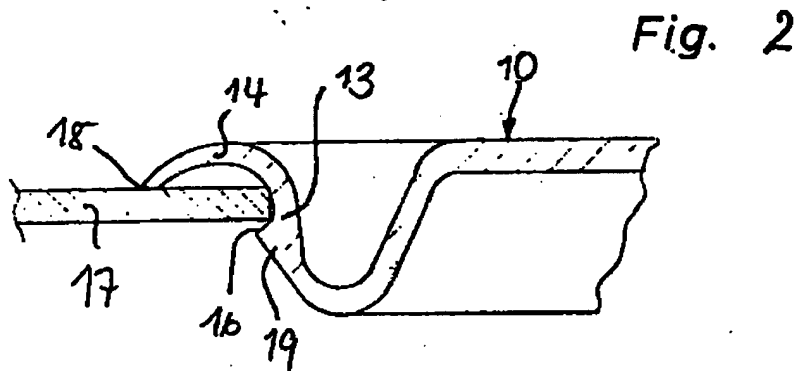
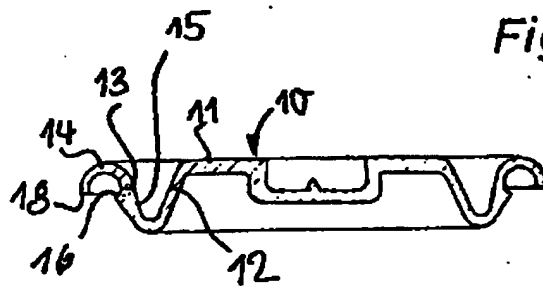
⑱ Vertreter:
Hauck, H., Dipl.-Ing. Dipl.-Wirtsch.-Ing., 8000
München; Graafs, E., Dipl.-Ing., 2000 Hamburg;
Wehnert, W., Dipl.-Ing., 8000 München; Döring, W.,
Dipl.-Wirtsch.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anwälte, 4000
Düsseldorf

⑱ Erfinder:
Masler, Gerhard, 2081 Hemdingen, DE; Wibrow,
Günther, 2000 Norderstedt, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE-OS 23 14 021
DE-OS 21 44 359

⑮ Schmelzverklebender Gegenstand

DE 3142850 C2



Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf einen schmelzverklebenden Gegenstand aus Kunststoff.

Häufig besteht das Problem, mehr oder weniger regelmäßig geformte Öffnungen dicht zu verschließen, z. B. um im Karosseriebau Korrosion durch Eindringen von Feuchtigkeit zu verhindern.

Dies ist z. B. der Fall bei Lackauslaufflöchern in Karosserien von Kraftfahrzeugen. Bekannte Lochstopfen verwenden elastomeres Material, um sowohl einen mechanischen Festsitz des Lochstopfens als auch eine Abdichtung zu erhalten. Da die zu verschließenden Löcher häufig große Toleranzen aufweisen, hängt der dichte Verschluss unter Umständen von der Genauigkeit in der Abmessung des Werkstückloches ab. Deshalb ist auch bekanntgeworden, Lochstopfen in Verbindung mit Schmelzkleber einzusetzen (DE-OS 21 44 359). Schließlich ist auch bekanntgeworden, Lochstopfen insgesamt aus Schmelzkleber herzustellen, die nach dem Erwärmen dichtend und haftend im Bereich des Lochrandes fixiert sind (DE-OS 23 14 021). Das Verkleben von Lochstopfen aus Kunststoffmaterial mit Hilfe eines Schmelzklebers ist vom Auftragsverfahren verhältnismäßig aufwendig. Ferner ist es außerordentlich schwierig, nicht einsehbare Werkstücklöcher darauf zu kontrollieren, ob eine über den gesamten Umfang wirksame Abdichtung durch Verklebung zustande gekommen ist. Ausschließlich aus Schmelzkleber bestehende Lochstopfen müssen durch geeignete Einsätze aus Kunststoff oder Metall formstabil gemacht werden. Gleichwohl besteht die Gefahr, daß bei einem zu starken Schmelzen kein ausreichender Festsitz im Werkstückloch mehr erzielt wird, da der Schmelzklebstoff abgetropft ist, und gleichzeitig den Brennofen erheblich verunreinigt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch eine Mischung aus

- a) 5–10 Gew.-% thermoplastischem Elastomer mit einer Temperaturbeständigkeit bis 240°C,
- b) 65–80 Gew.-% thermoplastischem Elastomer mit einer Temperaturbeständigkeit bis 160°C, und
- c) 15–30 Gew.-% Ruß.

Das eine Temperaturbeständigkeit bis 160°C aufweisende thermoplastische Elastomer übernimmt die Funktion eines Schmelzklebers und sorgt für eine ausreichende Verklebung mit einem Trägerwerkstück, wenn ausreichende Hitze aufgebracht wird. Dies ist beispielsweise der Fall bei einem Stopfen für Lackauslaufflöcher im Karosseriebau. Die beim Trocknen des Lackes verwendeten Temperaturen liegen in einer Größenordnung, daß das weniger temperaturbeständige Elastomer weich bzw. schmelzflüssig wird und sich mit dem Werkstück verbindet. Das temperaturbeständigere Elastomer bleibt weiterhin formstabil und erhält die Form des Stopfens.

Es versteht sich, daß die jeweils anzuwendenden Temperaturen unterschiedlich sein können. Zur Anpassung daran wird entsprechend das Mischungsverhältnis der genannten drei Komponenten geändert. Bei höheren Temperaturen wird ein höherer Anteil an thermoplastischem Elastomer von höherer Temperaturbeständigkeit sowie von Ruß verwendet. Bei niedrigen Temperaturen wird der Anteil dieser beiden Komponenten zugunsten der dritten verringert. Als thermoplastisches Elastomer wird nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung vorzugsweise ein Polyesterelastomer verwendet.

Die erfindungsgemäße Mischung ist keine physikalische Mischung, sondern eine mechanische Mischung, d. h. Bereiche des einen thermoplastischen Elastomers wechseln mit Bereichen des anderen Elastomers ab.

Als Ruß kann irgendein Pigment oder Füllstoff verwendet werden, wie er in der Technik allgemein bekannt ist. Als Beispiele werden angegeben, die Rußtype RT (semi reinforcing furnace), ISAF (intermediate abrasion furnace) oder SAF (super abrasion furnace).

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung wird nachfolgend anhand von Zeichnungen näher beschrieben.

Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch einen Lochstopfen für Lackauslaufflöcher, der mit einer erfindungsgemäßen Mischung hergestellt worden ist.

Fig. 2 zeigt vergrößert einen Abschnitt des Lochstopfens nach Fig. 1 nach dem Einsatz in ein Loch.

Bevor auf die in den Zeichnungen dargestellten Figuren und Einzelheiten näher eingegangen wird, sei vorangestellt, daß jedes der beschriebenen und gezeigten Merkmale für sich oder in Verbindung mit Merkmalen der Ansprüche von erfindungswesentlicher Bedeutung ist.

In den Figuren ist ein tellerförmiger Lochstopfen 10 aus elastomerem Kunststoffmaterial dargestellt. Der Lochstopfen 10 ist kreisförmig und besitzt einen ebenen Bodenabschnitt 11, einen dazu im Winkel verlaufenden ersten Kragenabschnitt 12, einen im spitzen Winkel zum ersten Kragenabschnitt 12 verlaufenden zweiten Kragenabschnitt 13 sowie einen im Querschnitt kreisförmig gewölbten Flansch 14. Die Kragenabschnitte 12, 13 bilden eine im Querschnitt V-förmige Ringnut 15. Die Oberseite des Bodenabschnitts 11 liegt in der Höhe der Oberseite des Flansches 14.

Von der Außenseite des Kragenabschnitts 13 ist eine geneigte Schulter 16 angeformt, die den unteren Rand eines Loches einer Werkstückplatte 17 untergreift, während der freie Rand 18 des Flansches 14 auf der Oberseite der Werkstückplatte 17 zu liegen kommt. Zum besseren Einsetzen in das Werkstückloch ist der äußere Kragenabschnitt 13 rampenartig angeschrägt, wie bei 19 gezeigt. Beim Einsetzen in das Werkstückloch wird dadurch der äußere Kragenabschnitt 13 radial einwärts verformt, ebenso wie der Kragenabschnitt 12. Der aus den Abschnitten 12 und 13 gebildete Kragen stellt daher eine in radialer Richtung wirkende Feder dar.

Das Material des Lochstopfens 10 setzt sich aus folgender Mischung zusammen:

Einem thermoplastischen Elastomer mit einer Temperaturbeständigkeit bis 240°C mit 5 bis 10 Gew.-% Anteil.

Einem thermoplastischen Elastomer mit einer Temperaturbeständigkeit bis 160°C und einem 65–80 Gew.-% Anteil. Schließlich 15–30 Gew.-% Ruß.

Ein praktisches Ausführungsbeispiel enthält folgende Werte:

10 Gew.-% hochschmelzendes Polyesterelastomer
69 Gew.-% niedrigschmelzendes Polyesterelastomer
21 Gew.-% SAT Ruß.

Das thermoplastische Elastomer ist vorzugsweise ein Polyesterelastomer. Ruß wird vorzugsweise aus den geeigneten Typen ausgewählt.

Der Lochstopfen 10 wird zunächst mechanisch im Werkstückloch plziert, wie in Fig. 2 dargestellt. Bei einer ausreichenden Erwärmung, beispielsweise während des Lackbrennprozesses, schmilzt der weniger hitzebeständige Anteil des thermoplastischen Elastomers, so daß es im Bereich der Berührung zwischen Werkstück-

platte 17 und Lochstopfen 10 zu einer Verklebung kommt. Dies ist am Ende 18 des Flansches 14 und auf der Außenseite des Kragenabschnitts 13 der Fall.

Patentansprüche

5

1. Schmelzverklebender Gegenstand aus Kunststoff, gekennzeichnet durch eine mechanische Mischung aus

a) 5—10 Gew.-% thermoplastischem Elastomer mit einer Temperaturbeständigkeit bis 240°C, 10

b) 65—80 Gew.-% thermoplastischem Elastomer mit einer Temperaturbeständigkeit bis 160°C, 15

c) 15—30 Gew.-% Ruß.

2. Gegenstand nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Polyester-Elastomer verwendet wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

File 347:JAPIO Oct 1976-2000/Sep(UPDATED 010304)

(c) 2001 JPO & JAPIO

*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

S2 1 PN=JP 4170426

2/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03805326 **Image available**

POLYETHERESTER HAVING SHAPE MEMORY CAPABILITY

PUB. NO.: 04-170426 JP 4170426 A]

PUBLISHED: June 18, 1992 (19920618)

INVENTOR(s): OSAWA TSUNEYUKI
MATSUMOTO TETSUO
TSUJIMOTO KEIZO
ABE TOSHIKAZU

APPLICANT(s): NIPPON ESTER CO LTD [330266] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 02-296847 [JP 90296847]

FILED: November 01, 1990 (19901101)

INTL CLASS: [5] C08G-063/676; C08F-299/04

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds)

JAPIO KEYWORD:R003 (ELECTRON BEAM); R044 (CHEMISTRY -- Photosensitive
Resins)

JOURNAL: Section: C, Section No. 990, Vol. 16, No. 470, Pg. 167,
September 30, 1992 (19920930)

ABSTRACT

PURPOSE: To improve shape memory capability by copolymerizing an aromatic dicarboxylic acid, an unsaturated aliphatic dicarboxylic acid, a saturated diol, and a polyalkylene glycol.

CONSTITUTION: An aromatic dicarboxylic acid (e.g. terephthalic acid), a saturated diol (e.g. ethylene glycol), and a polyalkylene glycol having a mol.wt. of 400-6,000 (e.g. polyethylene glycol) are subjected to esterification in a nitrogen atmosphere of 0.5-5.0kg/cm(sup 2) pressure at 190-300 deg.C for 1-4hr, then esterification with an unsaturated aliphatic dicarboxylic acid (e.g. maleic anhydride) at 160-270 deg.C for 1-4hr, and finally polycondensation under a reduced pressure of 1Torr or lower at 180-270 deg.C for 0.5-5hr, giving a polyetherester having shape memory capability, comprising structural units of formulas I to V (wherein R(sup 1) is an aromatic group; R(sup 2) is an unsaturated aliphatic group; G(sup 1) is a saturated aliphatic group; G(sup 2) is an unsaturated aliphatic group; A is an alkylene group; and n is a number which gives formula V a mol.wt. of 400-6,000) (the molar amount of the sum of units of formulas I and II being equal to that of the sum of units of formulas III, IV, and V,

the molar ratio of the sum of units of formulas II and IV to the sum of units of formulas I and II being 0.01-10%, and the amount of units of formula V being 10-50wt.% of the total units), and having a glass transition point of 10-80 deg.C, an m.p. of 100 deg.C or higher, and an intrinsic viscosity of 0.3 or higher.

09/801, 090

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-170426

⑬ Int. Cl.⁹C 08 G 63/676
C 08 F 299/04

識別記号

NPD
MRS

庁内整理番号

7211-4J
7142-4J

⑭ 公開 平成4年(1992)6月18日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 形状記憶能を有するポリエーテルエステル

⑯ 特 願 平2-296847

⑰ 出 願 平2(1990)11月1日

⑱ 発 明 者 大 澤 恒 之 愛知県岡崎市板屋町224
 ⑱ 発 明 者 松 本 哲 夫 愛知県岡崎市大和町杓市場49-6
 ⑱ 発 明 者 辻 本 啓 三 愛知県岡崎市野畑町北郷中23-4
 ⑱ 発 明 者 阿 部 敏 万 愛知県岡崎市上地4-3-10
 ⑲ 出 願 人 日本エステル株式会社 愛知県岡崎市日名北町4番地1
 ⑳ 代 理 人 弁理士 児玉 雄三

PTO 2003-85

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

形状記憶能を有するポリエーテルエステル

2. 特許請求の範囲

- (1) 下記構成単位①～⑤から主としてなり、単位①～②の和と単位③～⑤の和とが等モル、単位②と④の和が単位①～②の和の0.01～10モル% (単位②及び④のいずれか一方は0でもよい。)、単位⑤が10～50重量%であるポリエーテルエステルであって、ガラス転移点が10～80℃、融点が100℃以上、極限粘度が0.3以上である形状記憶能を有するポリエーテルエステル。

① $-OC-R^1-CO-$ ② $-OC-R^2-CO-$ ③ $-O-G^1-O-$ ④ $-O-G^2-O-$ ⑤ $-O-(AO)_n-$

- (R¹は芳香族基、R²は不飽和脂肪族基、G¹は飽和脂肪族基、G²は不飽和脂肪族基、Aはアルキレン基、nは単位⑤の分子量が400～6000と

なる数を表す。)

(2) 単位①がテレフタル酸残基、単位②マレイン酸又はイタコン酸残基、単位③がエチレングリコール残基、単位④が2-ブテン-1,4-ジオール残基、単位⑤がポリエチレングリコール又はポリテトラメチレングリコール残基である請求項1記載のポリエーテルエステル。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、形状記憶能を有するポリエーテルエステルに関するものである。

(従来の技術)

従来、形状記憶能を有する素材としては、Ni-Ti系、Cu-Ni-Al系、Cu-Zn-Al系、Cu-Zn-Si系等の形状記憶合金がよく知られている。

また、形状記憶能を有する樹脂材料としては、ポリトランスイソブレン系樹脂(特開昭55-93806号、同61-34150号)、ポリノルボルネン系樹脂(特開昭59-53528号、同61-91244号)、ビニル系樹脂とアクリル酸系樹脂又は合成ゴムとの混合物からな

るもの(特開昭63-17952号)等が知られている。

さて、ポリエステルは、その優れた物性及び加工性ゆえに、繊維、フィルム、ボトル、その他汎用成形物等として極めて広範囲に利用されている。また、ポリアルキレンエーテル成分を共重合したポリエステルであるポリエーテルエステルは熱可塑性エラストマーとしての用途を中心にその需要が伸びている。

ところで、ポリエステル系の形状記憶能を有する樹脂についても研究されている。例えば、ポリブチレンテレフタレートと脂肪族ポリラクトンとのブロック共重合体からなるものが提案されている(特開平2-123129号)。しかし、この樹脂は、ポリラクトンに由来して融点が低いため、成形物としての用途が制限されたり、製造工程において操業性が悪く、形状記憶能にバラツキが出たりするといった問題を有している。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、形状記憶能が安定しており、操業性良く製造することのできる形状記憶能を有するポ

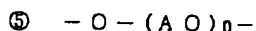
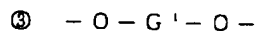
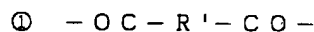
リエーテルエステルを提供しようとするものである。

(課題を解決するための手段)

。本発明者らは、形状記憶能を有するポリエーテルエステルについて鋭意研究した結果、特定の、ガラス転移点、融点及び極限粘度を有する不飽和結合を有する特定のポリエーテルエステルによりこの目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明の要旨は次のとおりである。

下記構成単位①～⑤から主としてなり、単位①～②の和と単位③～⑤の和とが等モル、単位②と④の和が単位①～②の和の0.01～10モル% (単位②及び④のいずれか一方は0でもよい)、単位⑤が10～50重量%であるポリエーテルエステルであって、ガラス転移点が10～80℃、融点が100℃以上、極限粘度が0.3以上である形状記憶能を有するポリエーテルエステル。



(R^1 は芳香族基、 R^2 は不飽和脂肪族基、 G^1 は飽和脂肪族基、 G^2 は不飽和脂肪族基、 A はアルキレン基、 n は単位⑤の分子量が400～6000となる数を表す。)

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明のポリエーテルエステルは、任意の形状Aに成形して、その形状Aを不飽和結合の開裂による分子間架橋や非晶相の結晶化により固定記憶させ、次いで、その形状Aとは異なる形状Bに外力により一旦変形させてガラス転移点よりも低い温度にして形状Bを固定させた後、ガラス転移点よりも高い温度に加熱することにより、形状Aに回復するという機能、すなわち、「形状記憶能」を有するものである。

本発明のポリエーテルエステルは、前記構成単位①～⑤から主としてなり、単位①と③とで構成される結晶化が可能なハードセグメント、単位①

と⑤とで構成されるソフトセグメント、及び単位②及び/又は④の架橋可能な単位を有するものである。

そして、本発明のポリエーテルエステルは、各。単位の割合が次の条件を満足するものである。

(a) 単位①～②の和と単位③～⑤の和とが等モル
(b) 単位②と④の和が単位①～②の和の0.01～10モル% (好ましくは0.1～5モル%、最適には1～2モル%)

(c) 単位⑤が10～50重量% (好ましくは20～40重量%、最適には20～30重量%)

(a)は、高分子量のポリエーテルエステルが当然備えるべき条件である。また、(b)は、分子間架橋を形成し得るとともに物性等の優れたポリエーテルエステルとするための条件であり、不飽和結合を有する単位(②及び/又は④)の割合が少なすぎると十分な分子間架橋を形成することができず、一方、これが多すぎると重合工程においてゲル化したり、ポリエーテルエステルの機械的強度が低下したりして好ましくない。また、(c)は、実用的

な温度領域で形状記憶能を発現するポリエーテルエステルとするための条件であり、単位⑤が多すぎると可逆相を固定するための結晶相の割合が少なくなり、形状の変形及び回復の時に可逆相の流動を防ぐことができないため、形状の回復が不十分となり、一方、単位⑤が少なすぎるとポリエーテルエステルが剛直になり、形状の変形や回復が困難となる。

また、本発明のポリエーテルエステルは、ガラス転移点が10～80℃のものであり、好ましくは15～70℃、最適には20～60℃の範囲にあり、融点が100℃以上のものであることが必要である。ガラス転移点が10℃未満では、室温でゴム状となるため、成形物を変形固定しても室温で放置するだけで変形が急速に回復してしまうので実用的メリットが少ない。一方、ガラス転移点が80℃を超えると成形物の形状を回復させる温度が高くなりすぎて、熱水等では形状を回復させることができず、使用上不便である。また、融点が100℃未満のポリエーテルエステルでは、繊維、フィルム、各種

成形品としたときに耐熱性が不十分で、融着、ブロッキング等が起こり、実用化が困難である。

さらに、本発明のポリエーテルエステルは、極限粘度が0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.4～2、最適には0.5～1の範囲とするのがよい。極限粘度が0.3未満であれば引張強度、曲げ強度、衝撃強度等成形物としたとき、最低限必要とされる機械的強度が満足されないばかりか繊維やフィルムに成形することが困難である。なお、極限粘度をあまり大きくしても機械的強度は飽和してしまい、成形性が悪化するので、適度の極限粘度に止めておくことが望ましい。

次に、本発明のポリエーテルエステルにおける構成単位について、より具体的に説明する。

単位①は芳香族ジカルボン酸残基単位である。芳香族ジカルボン酸の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等が挙げられ、特に好まし

いものはテレフタル酸である。

単位②は不飽和脂肪族ジカルボン酸残基単位である。

不飽和脂肪族ジカルボン酸の具体例としては、無水マレイン酸、マレイン酸、クロロマレイン酸、ジクロロマレイン酸、イタコン酸、フマル酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸、ヘット酸、無水ヘット酸等が挙げられ、特に好ましいものは無水マレイン酸及びイタコン酸である。

単位③は飽和脂肪族ジオール残基単位である。

飽和脂肪族ジオールの具体例としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,9-ノナンジオール等が挙げられ、特に好ましいものはエチレングリコールである。

単位④は不飽和脂肪族ジオール残基単位である。

不飽和脂肪族ジオールの具体例としては、2-ブテン-1,4-ジオール、3-ブテン-1,2-ジオール等が挙げられ、特に好ましいものは2-ブ

テン-1,4-ジオールである。

単位⑤ポリアルキレングリコール残基単位である。

ポリアルキレングリコールとしては、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が挙げられ、特に好ましいものはポリエチレングリコール及びポリテトラメチレングリコールである。(ポリアルキレングリコールは、少量のトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の多官能アルコール成分を含有していてもよい。)

ポリアルキレングリコールは、分子量400～6000(好ましくは800～2000)のものであることが必要である。分子量が400未満のものでは、形状記憶能を付与するために必要な量を共重合するとガラス転移点が著しく低下するため不適当であり、一方、分子量が6000を超えるものでは、成形時に劣化が著しく、共に好ましくない。

なお、本発明のポリエーテルエステルには、構成単位①～⑤の他に、ビスフェノールA、シクロ

ヘキサンジメタノール等の芳香族又は脂環族ジオール、4-ヒドロキシ安息香酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、 γ -ブチロラクトン、 ϵ -カプロラクトン等のラクトン類からの単位が少量含まれていてもよいし、種々の添加剤等が含まれていてもよい。

・ 本発明のポリエーテルエステルを構成するモノマー成分及びその共重合割合は広範囲に選択しうるが、経済性、汎用性、物性等を勘案すれば、例えば、次のようなものが好ましい。

すなわち、芳香族ジカルボン酸成分としてテレフタル酸、不飽和脂肪族ジカルボン酸として無水マレイン酸、脂肪族飽和ジオール成分としてエチレングリコール、ポリアルキレングリコールとしてポリエチレングリコールを使用したポリエーテルエステルである。

・ 次に、このポリエーテルエステルを例にとって本発明の形状記憶能を有するコポリエステルの製造方法の一例を具体的に説明する。

テレフタル酸、エチレングリコール及びポリエ

チレングリコールをエステル化反応缶に仕込み、0.5～5.0kg/cm²の窒素ガス制圧下、190～300℃で1～4時間エステル化反応を行った後、160～270℃にして無水マレイン酸を添加し、さらに1～4時間エステル化反応を行う。(エステル化反応時に不飽和結合開裂抑制剤としてハイドロキノン等のラジカル重合禁止剤を添加するのが望ましい。)

得られたエステル化物を重合反応缶に移送し、180～270℃の温度で、0.5～5時間、1トル以下の減圧下に重縮合反応を行う。

所望の極限粘度となるまで重縮合した後、窒素ガスで常圧に戻し、加圧して重縮合物をテグス状に払い出し、冷却後、切断してチップ状の形状記憶能を有するポリエーテルエステルを得ることができる。

重縮合反応は、通常、触媒の存在下で行われ、重縮合反応触媒としてはポリエステル製造に一般に用いられているアンチモン、ゲルマニウム、スズ、チタン、コバルト等の金属の化合物やスルホサリチル酸、 α -スルホ安息香酸無水物等の有

機スルホン酸化合物が用いられる。

なお、エステル化工程で予め重縮合反応触媒を添加することもできる。

本発明のポリエーテルエステルは、常法によって、繊維、フィルム、押出成形品又は射出成形品等の成形物に成形される。なお、本発明のポリエーテルエステルは、成形物の形状記憶能を損なわない範囲で、ポリエチレンテレフタレートのような他の熱可塑性重合体と混合又は複合して成形することもできる。

得られた成形物をガラス転移点より高く、流動開始温度より低い温度で架橋や非晶相を結晶化させることにより、形状を固定記憶させることができる。

架橋のための具体的手段としては、電子線や紫外線を照射したり、あるいは成形後熱処理、好ましくは成形時に架橋剤としてケトンパーオキシド、パーオキシケタール、ヒドロパーオキシド、ジアルキルパーオキシド、パーオキシエステル、パーオキシジカーボネート等の有機過酸化

物やアゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物を添加しておいてから、成形後熱処理すればよいが、後者の方法が好ましい。

本発明のポリエーテルエステルからなる成形物において、形状Aを記憶した成形物を変形させて形状Bの成形物とするために変形を与える温度は、ガラス転移点以上が好ましい。変形の与え方は特に制限されず、成形物の形状や肉厚に応じて成形物を変形させ易い温度雰囲気下(例えば加熱空気中、加熱液体中、水蒸気中)で変形を与えることができる。

変形を固定するには、前記条件で変形を与えられた成形物を、変形を保持したままガラス転移点未満に冷却すればよい。

形状Bの成形物から形状Aの成形物に戻すには、ガラス転移点以上、流動開始温度未満の温度に加熱すればよく、変形は自動的に起こり、形状Aが回復する。温度を高くするほど成形物が形状Aに回復する時間は一般に短くなる。

なお、共重合された不飽和結合がすべて架橋に

消費された場合は、半永久的に固定、記憶された形状Aは消去できないが、共重合された不飽和結合が形状Aの固定、記憶時にすべて架橋に消費されておらず、依然としてポリエーテルエステル中に不飽和結合として残存しており、かつ、架橋点の数が少ない場合等、特定の構造をとらせることによって消去が可能な場合もあり、さらには再記憶が可能な場合もある。

(作 用)

本発明のポリエーテルエステルは、温度変化に伴って軟化と硬化を可逆的に起こして変形回復機能を発揮する可逆相（ソフトセグメント及びハードセグメント）と分子間の架橋や非晶相の結晶化により分子の流動を防いで一定の形状を発現するための固定相（架橋点や結晶相）が形成され、前記可逆相と相まって形状記憶が可能となるものと推察される。

(実施例)

次に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

形状記憶能有り：

T_g未満で変形の固定が可能であるとともにT_g以上で完全な形状の回復も可能で、かつ、T_g未満の温度での放置により変形しないもの。

形状記憶能無し：

T_g以下での変形の固定が不可もしくは不完全なもの又はT_g以上での固定された変形の回復が不可もしくは不完全なもの。

実施例1

テレフタル酸とエチレングリコールとのエステル化反応により得られたビス（ β -ヒドロキシエチルテレフタレート）及びそのオリゴマー〔PBTオリゴマー〕29.9kgに、平均分子量1000のポリテトラメチレングリコール（PTMG）7.3kg、エチレングリコール 2.5kg及び触媒としてテトラブチルチタネート16gを加え、250℃、窒素ガス制圧下 3.6kg/cm²で1時間エステル化反応を行った後、無水マレイン酸44gを加え、更に 250℃、窒素ガス制圧下3.6kg/cm²で0.5時間エステル化反応を行った。

得られたエステル化物を重縮合反応器に移して、

なお、実施例においてポリエーテルエステルの特性値は次のようにして測定したものである。

極限粘度〔 η 〕

フェノールと四塩化エタンとの等重量混合物を溶媒とし、温度20℃で測定した。

ガラス転移点（T_g）及び融点（T_m）

示差走査熱量計（パーキンエルマー社製 DSC-2型）を用いて、昇温速度20℃/minで測定した。

流動開始温度（T_f）

フローテスター（島津製作所製 CFT-500型）を用い、荷重 100kg/cm²、ノズル径 0.5mmの条件で、初期温度50℃より10℃/minの割合で昇温して行き、ポリマーがダイから流出し始める温度として求めた。

形状記憶能の有無

ポリエーテルエステルからなる成形物をT_fより約20℃低い温度で30分間熱処理を行って形状を固定、記憶させ、得られた成形物を次の基準で形状記憶能有無の判定を行った。

260℃、0.4トルで、3時間重縮合反応を行い、ポリエーテルエステルを得た。

得られたポリエーテルエステルは、T_g=46℃、T_f=236℃、T_m=247℃、〔 η 〕=0.71であった。

このポリエーテルエステルを、250℃の温度で押出成形し、直径3mmのテグス状物とした。

次に、このテグス状物を直径2cmの鉄棒に巻き付け、200℃の熱風乾燥機中で30分間熱処理してコイル状の成形物とした。

形状記憶能を評価するために、得られたコイル状の成形物を、60℃の熱水中で直線状に変形させ、20℃の水中でその変形を一時固定し、再び60℃の熱水中に浸漬し、形状の回復程度を評価したところ、瞬時に元の形状に戻り、良好な形状記憶能を示した。

なお、上記のテグス状物を直径2cmの鉄棒に巻き付け、熱処理することなくコイル状の成形物とし、60℃の熱水中で直線状に変形させ、20℃の水中に浸漬し、再び60℃の熱水中に浸漬したがコイル状の形状は回復しなかった。

実施例 2

PTMGの使用量を19.2kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 23^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 192^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 208^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.52$ であり、良好な形状記憶能を示した。

実施例 3

PBTオリゴマーの使用量を27.7kg、無水マレイン酸の使用量を1.2kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 42^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 216^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 231^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.64$ であり、良好な形状記憶能を示した。

実施例 4

PBTオリゴマーの使用量を30.0kg、無水マレイン酸の使用量を15gとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 49^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 235^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 246^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.57$ であり、良好な形状記憶能を示した。

た。

このポリエーテルエステルについて実施例1と同様にして形状記憶能を判定したところ、コイル状の成形体を直線状に変形させようとする際に、ソフトセグメントが少なくポリマーが剛直なため変形することができなかった。

比較例 2

PBTオリゴマー14.8kg、無水マレイン酸22g、エチレングリコール1.3kg、PTMG 22.5kgを使用して実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = -5^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 162^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.88$ の非晶性ポリマーであった。

このポリエーテルエステルについて実施例1と同様にして形状記憶能を判定したところ、コイル状の成形体を直線状に変形固定させようとする際に、 T_g が低い室温で形状を固定することができず、徐々に元の形状に戻ってしまった。

実施例 5

PTMGの代わりに平均分子量1000のポリエチレングリコール 7.3kg、無水マレイン酸の代わりにイタコン酸59gを使用した以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 44^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 216^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 229^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.59$ であり、良好な形状記憶能を示した。

実施例 6

無水マレイン酸の代わりに2-ブテン-1,4-ジオール55gを使用した以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 42^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 206^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 218^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.48$ であり、良好な形状記憶能を示した。

比較例 1

PTMGの使用量を1.5kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 55^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 241^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 254^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.67$ であっ

比較例 3

PBTオリゴマーの使用量を30.0kg、無水マレイン酸の使用量を0とした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 47^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 232^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 244^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.62$ であった。

このポリエーテルエステルについて実施例1と同様にして形状記憶能を判定したところ、形状記憶能は有しているが、形状の回復が遅いものであった。

比較例 4

PBTオリゴマーの使用量を24.0kg、無水マレイン酸の使用量を2.9kg、エチレングリコールの使用量を4.6kgとした以外は実施例1と同様の操作でポリエーテルエステルを製造した。

得られたポリエーテルエステルは、 $T_g = 37^\circ\text{C}$ 、 $T_f = 205^\circ\text{C}$ 、 $T_m = 215^\circ\text{C}$ 、 $[\eta] = 0.74$ であった。

このポリエーテルエステルについて実施例1と

同様にして形状記憶能を判定したところ、形状記憶能は有しているが、ポリマーが脆く、実用に供し得ないものであった。

なお、上記実施例及び比較例のコポリエステルの各構成単位の割合は、表1のとおりである。

表1

		構成単位 (モル比)					単位 ⑤ wt%
		①	②	③	④	⑤	
実 施 例	1	99.7	0.3	95.1	0	4.9	20
	2	99.7	0.3	87.2	0	12.8	40
	3	91.8	8.2	95.1	0	4.9	20
	4	99.9	0.1	95.1	0	4.9	20
	5	99.7	0.3	95.1	0	4.9	20
	6	100	0	94.8	0.3	4.9	20
比 較 例	1	99.7	0.3	99.0	0	1.0	5
	2	99.7	0.3	69.7	0	30.3	61
	3	100	0	95.1	0	4.9	20
	4	71.0	29.0	95.1	0	4.9	21

(発明の効果)

本発明によれば、優れた形状記憶能を有するポリエーテルエステルを安価に製造することが可能となる。

そして、本発明のポリエーテルエステルは、パイプや電線等の接合材やシール材、パイプや棒状物品の内部、外部のラミネート材、物体の被覆材、締めつけピンやクランプ等の工作、建築用固定材、バルーンカテーテル等の医療機器材、未使用時には折り畳んでおき使用時に形状を回復させて使用する携帯容器や食器類、自動車バンパー等の衝撃吸収後の変形回復を必要とする部材、玩具用部材、文具材、造花やブローチ等の装飾部材、熱感応スイッチ等の電機部材、パッキンやOリング、型取り材、その他各種のレジャー用具等に使用することができる。

特許出願人 日本エステル株式会社
代理人 児 玉 雄 三

File 347:JAPIO Oct 1976-2000/Sep(UPDATED 010304)

(c) 2001 JPO & JAPIO

*File 347: JAPIO data problems with year 2000 records are now fixed.
Alerts have been run. See HELP NEWS 347 for details.

S1 1 PN=JP 61293214

1/5/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02079114 **Image available**

POLYMERIC ELASTOMER MOLDING AND ITS USE

PUB. NO.: 61-293214 A]

PUBLISHED: December 24, 1986 (19861224)

INVENTOR(s): KOBAYASHI KAZUYUKI

HAYASHI SHUNICHI

SHIBUTA RYUICHI

APPLICANT(s): MITSUBISHI HEAVY IND LTD [000620] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

M D KASEI KK [000000] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.: 60-134338 [JP 85134338]

FILED: June 21, 1985 (19850621)

INTL CLASS: [4] C08G-018/08; C08G-018/00; C08J-003/00

JAPIO CLASS: 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY -- High Polymer Molecular Compounds);
28.2 (SANITATION -- Medical)

JOURNAL: Section: C, Section No. 424, Vol. 11, No. 163, Pg. 92, May
26, 1987 (19870526)

ABSTRACT

PURPOSE: To utilize marked changes in the properties of a polymeric elastomer around its glass transition point with advantage, by deforming a polymeric elastomer molding at a specified temperature, setting it by cooling and restoring its initial shape by heating prior to its use.

CONSTITUTION: An isocyanate component such as isophorone diisocyanate is reacted with a polyol component such as a polyoxyalkylene polyol in the presence of a chain extender, a crosslinking agent and, optionally, a catalyst to obtain a polymeric elastomer such as a polyurethane elastomer which has a glass transition temperature (Tg) near the desired set temperature and a modulus of elasticity which changes greatly around the Tg. This elastomer is molded into a molding having a practical shape (e.g., work holding material) 3, which is then deformed into, for example, an easily portable and storable shape 3' by deformation at a temperature of from the Tg to the molding temperature, and is cooled to a temperature \leq its Tg to set its deformation. Prior to its use, it is heated to a temperature of from the Tg to its molding temperature to restore its initial shape 3.

09/801, 090

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-293214

⑤ Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号	④3 公開	昭和61年(1986)12月24日
C 08 G 18/08	CHQ	7019-4J		
	CHQ	7019-4J		
C 08 J 3/00	CF F	8115-4F	審査請求	未請求 発明の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 高分子エラストマー成形体及びその使用方法

⑰ 特 願 昭60-134338

⑱ 出 願 昭60(1985)6月21日

⑲ 発 明 者 小 林 和 之 名古屋市千代田区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社
名古屋機器製作所内⑲ 発 明 者 林 俊 一 名古屋市千代田区岩塚町字高道1番地 三菱重工業株式会社
名古屋研究所内⑲ 発 明 者 浜 田 隆 一 横浜市緑区鶴志田町1000番地 化成アッブジョン株式会社
研究所内

⑳ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号

㉑ 出 願 人 エム・デー化成株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号
会社

㉒ 復代理人 弁理士 内 田 明 外2名

PTO 2003-86

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

高分子エラストマー成形体及びその使用方法

2. 特許請求の範囲

(1) 高分子エラストマー成形体にガラス転移点以上成形温度未満の温度にて変形を加え、次いで該高分子エラストマーのガラス転移点以下の温度に冷却して上記変形を固定し、使用に際し該高分子エラストマーのガラス転移点以上成形温度未満に加熱して再び元の形状に回復させることを特徴とする高分子エラストマー成形体の使用方法。

(2) ガラス転移点を室温付近に設定して、インシフネート、ポリオール及び鎖延長剤をブレポリマー法にてウレタンエラストマー合成してなる高分子エラストマー成形体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は高分子エラストマー成形体及びその

使用方法に関するものであり、更に詳しくは概略室温付近にそのガラス転移点を設定した高分子エラストマー及び高分子エラストマー成形体のガラス転移点前後における物性の急激な変化を利用した使用方法に関するものである。

(従来の技術)

高分子エラストマーには縦弾性係数等の物性が数倍～数百倍に変化するガラス転移点温度(以下 Tg と略す)が存在することが知られ、通常使用温度領域にて Tg 前後の物性変化を避ける手段として約 -40℃ 前後の極低温に Tg を設定して低温時にも通常の天然ゴムや合成ゴムのような低弾性率を特性を生かすようにした靴底、動力伝達ベルト、タイヤ等に利用したり、また約 100～110℃ の極高温に Tg を設定して高温時にも高弾性率、耐摩耗等の特性を生かすようにした人工木材、食器等に利用されていた。

(発明が解決しようとする問題点)

ところで、高分子ウレタンエラストマーのガ

ラス転移点温度及び物性は例えばウレタンエラストマーの場合、構成するイソシアネートの種類、ポリオールの種類、鎖延長剤の種類、配合比、アニーリング等により自由に設定できることが知られている。そこで本発明者らは従来試みられることのなかつた高分子エラストマーの通常使用温度前後に T_g を設定し、上記温度前後での物性変化を利用した使用方法を開発すべく研究した結果、本発明に達したものである。
(問題点を解決するための手段)

本発明は高分子ウレタンエラストマーに、その成形温度未満かつガラス転移点以上の温度で低弾性率な物性を利用して小さな外力で変形を加え次いで該高分子エラストマーをガラス転移点温度より低温に冷却することにより変形を固定させ、高弾性率な物性を利用する使用方法に関するものである。

すなわち本発明はガラス転移点の使用温度付近であるよう設定し、イソシアネート、ポリオール及び鎖延長剤をプレポリマー法により合成

を備えた成形体及び使用方法にて形状変化を要するような機能が要求される分野で種々の利用が考えられる。

本発明の成形体を構成する高分子エラストマーとしては、目的とする設定温度の近傍に T_g を有するエラストマーであれば、いかなる物質でもよいが、該 T_g の前後における弾性率変化の大なるエラストマーが好ましく、通常、ポリウレタンエラストマー、スチレン-ブタジエンエラストマー、ニトリル-ブタジエンエラストマー等が用いられる。

次に各種の T_g を有するポリウレタンエラストマーの製造例について説明する。ポリウレタンエラストマーを製造するのに使用されるイソシアネート成分としては、通常ポリウレタンに使用されるものであれば特に制限はなく例えばジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-又は、2,6-トリレンジイソシアネート、 α -又は β -フェニレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシ

アネート及びこれらの粗成分あるいは混合物が使用される。

またポリオール成分としては、1分子中に少なくとも2個以上の水酸基を有するものが用いられ、例えばジオールやトリオールなどの多価アルコール、脂肪族アミン、芳香族アミン等を開始剤とし、これにアルキレンオキシドを付加して製造されるポリオキシアルキレンポリオール、酸とアルコールの縮合により製造されるポリエステルポリオール、あるいはポリテトラメチレングリコール、ポリブタジエンポリオールなどが使用される。

鎖延長剤や架橋剤としては、エチレングリコール、ブタンジオール、ジエチレングリコールなどのグリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアミン類、トリメチロールプロパンのTDI(トリレンジイソシアネート)アダクト、トリフェニルメタントリイソシアネートなどのポリイソシアネートなどが挙げ

られる。

また必要に応じて反応を促進する為に触媒が使用される。

触媒としてはトリエチルアミン、テトラメチルプロピレンジアミン、テトラメチルヘキサメチレンジアミン、トリレンジアミンなどの第3級アミン類又はスタナスオクトエート、スタナスオエート、ジブチル錫ジラウレートの如き錫系触媒に代表される金属触媒があり、これらはおのみの単独にあるいは混合して使用される。

上記イソシアネート、ポリオール、鎖延長剤、及び必要に応じて触媒を用いてプレポリマー法によりウレタンエラストマーの合成を行う。

次にプレポリマー法によるウレタンエラストマーの合成方法を説明する。

まず、ジイソシアネートとポリオールを特定の配合比 $A = [NCO] / [OH]$ モル比で反応させ、プレポリマーを合成する。反応終了後、希望する配合比 $B = [\text{鎖延長剤}] / [\text{プレポリマー}]$ モル比になるよう鎖延長剤を添加し、そ

の後脱泡し型に流し込み、恒温乾燥器にて温度 80°C で1日から2日間架橋反応を行なわせウレタンエラストマーを合成する。以上の合成は溶媒系非溶媒系のいずれでも可能である。

T_g や物性に及ぼす要因としては1) イソシアネートの種類、2) ポリオールの種類、3) 鎖延長剤の種類、4) 配合比 A 、5) 配合比 B 、6) アニリングなどが考えられるが、これら1) から6) の要因を変えることにより希望する T_g 物性をもつウレタンエラストマーを自由に合成することが可能である。

以下本発明で用いられるウレタンエラストマーについて、本発明者らが作成した実例を挙げて説明するが、勿論これに限定されるものではない。

例

イソシアネート成分として2,4-TDI〔三菱化成(株)製、商品名TDI 100〕とポリオールとして三洋化成(株)製、商品名PP-10000を、配合比 $A (NCO/OH \text{ モル比}) 3.06$ にて無触媒

にて反応させプレポリマーを合成した。反応終了後、鎖延長剤として1,4-ブタンジオールを配合比 $B (OH/NCO (\text{プレポリマ}) \text{ モル比}) 0.62$ となるように加え、真空下攪拌して反応させる。その後型に流し込み温度 80°C にて1日間キュアして成形体を得た。該成形体の T_g は $-5 \sim 0^{\circ}\text{C}$ であつた(例12-4)。

組成と配合比を変えて同様に合成したポリウレタンエラストマーとその T_g を表1及び表2にまとめて示す。

表 1

例 №	プレポリマー		A = [NCO] /[OH]	鎖延長剤	B = [鎖延長剤] /[プレポリマー]	T _g °C ⁶⁾
	イソシアネート	ポリオール				
1-1	イソフロロンジイソシアネート	BFX-55 ¹⁾	0.62	トリメチロールプロパ ンのTDIアダクト	6	31
1-2	同上	同上	0.62	同上	18	107
1-3	イソフロロンジイソシアネート/ ジフェニルメタンジイソシアネ ート=1/1	PF15-20 ²⁾	0.77	同上	6	6
1-4	同上	同上	0.77	同上	12	15
1-5	イソフロロンジイソシアネート	BFE-100 ³⁾	0.82	同上	12	48
1-6	同上	同上	0.82	同上	18	92
1-7	イソフロロンジイソシアネート/ ジフェニルメタンジイソシアネ ート=1/1	BFX-33 ⁴⁾	0.82	同上	12	68
1-8	同上	同上	0.82	同上	18	~122

1) 旭電化工業(株)製ポリオール

2) 旭電化工業(株)製ポリオール

3) 三洋化成工業(株)製ポリオール

4) 旭電化工業(株)製ポリオール

5) 4-メチル-2-ペンタノンの50%溶液にて反応

6) DSC(差動型走査熱量計)にて測定(平均値)

表 2

例 №	プレポリマー		A = [NCO] /[OH]	鎖延長剤	B = [鎖延長剤] /[プレポリマー]	T _g °C ²⁾
	イソシアネート	ポリオール				
2-1	2,4-トリレンジイソシ アネート	P=1000 ¹⁾	3	1,4-ブタンジオール	0.6	-5
2-2	同上	P=1000	4	同上	0.6	5
2-3	同上	P=1000	5.2	同上	0.6	20
2-4	同上	PP-1000 ³⁾	3.06	同上	0.62	-5~0

1) 旭電化工業(株)ポリオール

2) DSCにて測定(平均値)

3) 三洋化成工業(株)ポリオール

表1及び表2から明らかなようにポリウレタンエラストマーのハードセグメント(イソシアネート、鎖延長剤)とソフトセグメント(ポリオール)の組み合わせにより自由に T_g を選択することができる。同様にしてスチレン-ブタジエンエラストマー、ニトリル-ブタジエンエラストマーにおいてもハードセグメント(スチレンあるいはニトリル)とソフトセグメント(ブタジエン)の割合を変えることにより、 T_g を自由に選択できる。

次に上記のようにして得られた高分子エラストマー成形体の使用方法を具体的に示す。

本発明の方法における高分子エラストマーに变形を与える温度は該高分子エラストマーのガラス転移点温度～成形温度未満であるが、ガラス転移点温度以下では变形が即座に回復し、また成形温度以上では成形体に新たな形状を与えることになり好ましくない。

变形の与え方については特に制限はなく、成形体をガラス転移点温度以上の雰囲気(例えば

加熱空气中、加熱液体中、水蒸気中など)に置き、適当な道具もしくは素手で变形を与えることができる。

变形を固定するには、变形を与えた直後にガラス転移点以下の温度に冷却するだけで良いがガラス転移点温度以下でクリープ变形を与えることも可能である。

本発明の成形体から变形を取除き、所定の形状もしくは物性に变化させるにはガラス転移点温度以上、成形温度未満の温度に成形体を加熱すれば良く、变形は自動的に除去され形状が回復すると共に物性もエラストマーとしての物性を示す。

また、形状を回復させるための加熱の時間当り熱量を多くする程、また単に温度を高くする程形状を回復する時間は短くなる。

(実施例)

実施例1

本発明の成形体の使用方法を第1図のギブスに説明する。

先ず T_g を48℃に設定した表1の1-5に示したポリウレタンエラストマーからなる成形板1〔第1図(a)成形段階〕を50℃の温水に数分浸した後、第1図(b)のように变形を加え1'のようにする(加熱变形・冷却固定段階)。变形を加える力はごくわずかで良いから保持形状(同図中では腕部2)に密着させることは容易である。密着後变形を保持したまま室温(約35℃以下)に放置しておけば、成形板1'は冷却され密着形状にて固定される。固定後 T_g 以下の温度では該成形板の縦弾性係数は T_g 以上の縦弾性係数に比して充分大きく高弾性となるため容易には变形せず該部位はしっかりと固定される。

更に該成形板によるギブスを脱着するときはヘードライヤー等でギブスを加熱し、 T_g 以上の温度にすることにより成形板は低弾性になると共に成形時の形状1に回復するため〔第1図(c)加熱、变形解放段階〕容易に脱着できると共に、成形板1は繰り返し使用可能な状態とな

る。

実施例2

通常使用温度前後の68℃に T_g を設定した表1の1-7に示したウレタンエラストマーの成形体を用いて、第2図(a)～(c)に示す構造の工作物固定材料3を作成した。

第2図(a)は成形時形状を示し実際の使用形状に成形してある。

次にガラス転移点以上の温度に加熱して、加熱した構造物を保管運搬等に便利な所望形状3'に変形させ冷却固定する〔第2図(b)〕。使用に際しては再度加熱し成形時の使用形状まで回復させる。

実施例3

通常使用温度前後の92℃に T_g を設定した表1の1-6に示したウレタンエラストマーを用いて第3図(a)及び(b)に示す食器4を作成した。第3図(a)は成形及び使用形状を示し、これを加熱変形したのち冷却して变形を固定したものが第3図(b)に示す未使用時の形状4'である。

再び加熱して変形解放すれば、第3図(a)の4の形状に戻る。

このような食器は未使用時に保管場所が小さくてすむ利点がある。

なお、第4図に本発明における高分子エラストマーの温度(℃)ー縦弾性係数(E)曲線の例を示す。 T_g と変形を加えるに好ましい温度域及び成形温度 T_3 の関係を示している。

(発明の効果)

本発明の高分子エラストマー成形体及びその使用方法是、従来のように T_g を極低温や極高温に設定するのではなく、通常使用温度前後に設定し、 T_g 前後での高分子エラストマー成形体の急激な物性変化を利用することにより、使用温度領域にて異種物性を備えた機能をもつ材料を要する種々の分野において、有利に用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図(a)～(c)、第2図(a)～(c)、第3図(a)及び(b)はいずれも本発明の実施態様を説明する図で

ある。

第1図(a)～(c)はギブスであり第1図(a)は成形段階、第1図(b)は加熱変形、冷却固定段階、第1図(c)は加熱変形解放段階を示す。

第2図(a)～(c)は工作物固定材料であり、第2図(a)は成形時形状、第2図(b)は保管運搬時形状、第2図(c)は使用時形状を示す。

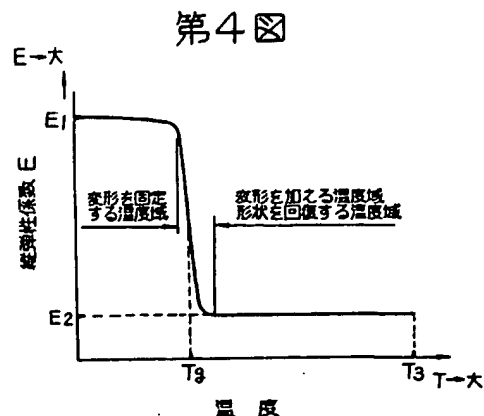
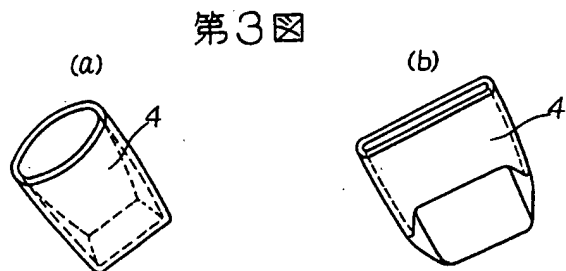
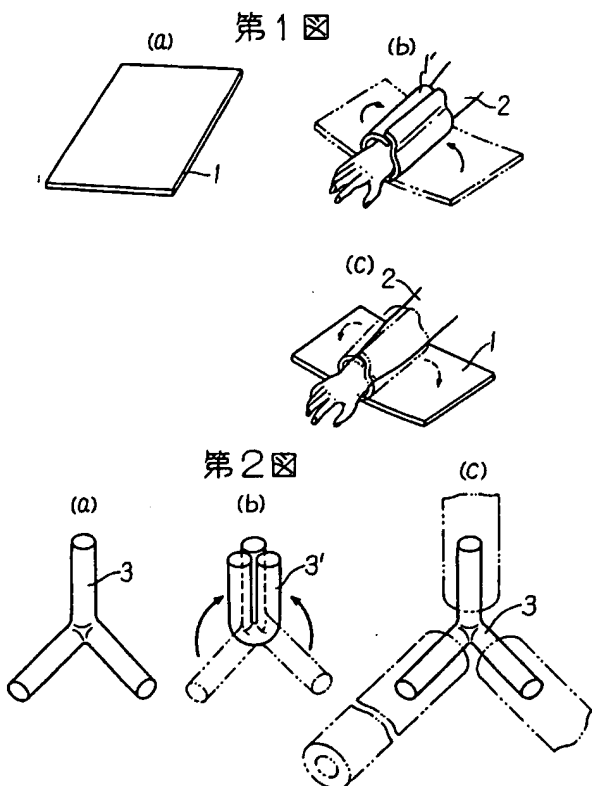
第3図(a)及び(b)は食器であつて、第3図(a)は成形時又は使用時形状を第3図(b)は未使用時形状を示す。

第4図は本発明における高分子エラストマーの温度ー縦弾性係数(E)曲線と、ガラス転移点温度 T_g 、成形温度 T_3 の関係を示すグラフである。

復代理人 内 田 明

復代理人 萩 原 亮 一

復代理人 安 西 篤 夫



手 続 補 正 書

昭和 60 年 12 月 26 日

特許庁長官 宇賀 道 郎 殿

1. 事件の表示

昭和 60 年特許願第 134558 号

2. 発明の名称 高分子エラストマー成形体及び
その使用方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

氏 名 (420) 三菱重工業株式会社

(ほか1名)

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル 電話 (504) 1894 番

氏 名 弁護士 (7179) 内 田 明

(ほか1名)

5. 補正命令の日付 自 発 補 正

6. 補正により増加する発明の数 ナシ

(60.12.26)

特許庁
60.12.26

7. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

(1) 明細書7頁7～8行の「スタナスオエート」を「スタナスオレエート」と訂正する。

(2) 同8頁19行の「PP-10000」を「PP-1000」と訂正する。

(3) 同10頁表1中の例1-5のポリオール
の欄の「BPE-100」を「BPE-100」と訂正する。

(4) 同11頁表2中の例2-1, 2-2, 2-3のポリオール
の欄の「P-1000」を、各々「P-1000」と訂正する。